Untersuchungen über Spektrochemie und Isomerieverhältnisse der Pyrazoline

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

zu Marburg

vorgelegt von

Paul Heimke

aus Marburg

Marburg 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1927

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 4. Mai 1927.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter.

A. Theoretischer Teil.

I. Zur Spektrochemie der Pyrazoline.

Während die optischen Verhältnisse in der Pyrazolreihe so gründlich studiert worden sind[1]), daß man jetzt in der Lage ist, vielfach mit Hilfe der gefundenen Gesetzmäßigkeiten Konstitutionsbestimmungen durchzuführen, was namentlich für solche Fälle von Wert ist, in denen chemische Methoden versagen, sind die Dihydroderivate der Pyrazole, die Pyrazoline, spektrochemisch bis jetzt fast kaum untersucht worden. Dies hängt vielleicht damit zusammen, daß es infolge der großen Zersetzlichkeit dieser Basen schwierig ist, an ihnen exakte optische Messungen durchzuführen. Da es nun erwünscht war, die Konstitution einiger Pyrazoline, über die man zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse dieser Körperklasse unbedingt Sicherheit haben mußte, auf optischem Wege zu ermitteln, untersuchte man systematisch eine größere Anzahl von Pyrazolinderivaten spektrochemisch. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle nach bekannten Mustern zusammengestellt.

Bei Betrachtung der Tabelle sieht man zunächst, daß das Stammpyrazolin, wie alle bisher untersuchten heterocyclischen Fünfringe mit Stickstoff, eine Depression des spezifischen Brechungsvermögens sowie der Dispersion aufweist. Diese ist jedoch wesentlich schwächer als bei den Heterocyclopentadienen. Diese Abweichung ist durch das Fehlen der zweiten, in den übrigen Ringen vorhandenen Doppelbindung bedingt, und es ergibt sich hieraus von neuem, daß die starken, für Heterocyclene charakteristischen optischen Depressionen nur dort auftreten, wo ein System zweier konjugierter Lückenbindungen vorhanden ist.

Beim Vergleich des Stammpyrazolins mit seinen C-Methylderivaten ergibt sich, daß der Eintritt einer einzelnen Alkylgruppe die Depression kaum verändert. Ein zweiter derartiger Rest (Nr. 4) genügt

[1]) v. Auwers und Kohlhaas, A. **437**, 36 (1924); v. Auwers und Ernst, Z. ph. Ch. **122**, 217 (1926).

Tabelle 1.

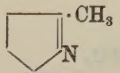
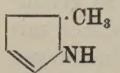
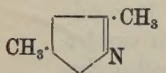
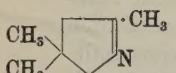
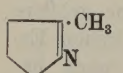
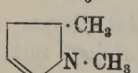
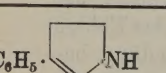
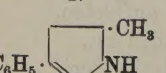
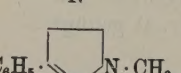
Nr.	Formel	t^0	Siedepunkt	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\frac{\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha}{\Sigma_\alpha}$ %	$E\frac{\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha}{\Sigma_\alpha}$ %	$E\Sigma$
1.		17,2	142–143° (i. H_2-Str.)	1,017	1,478	−0,17	−0,20	−11	−13	−0,2
2.		17,2	58–59° (19″)	0,972	1,470	−0,12	−0,17	–	–	−0,1
3.		15,8	50–50,5° (18″)	0,972	1,470	−0,12	−0,18	−6	−14	−0,
4.		19,4	49–50° (11″)	0,929	1,459	±0,00	+0,01	−2	−4	±0,
5.		16,8	56° (12″)	0,912	1,452	−0,32	−0,32	−1	−2	−0,
6.		16,2	126° (i. H_2-Str.)	0,895	1,453	+0,57	+0,59	+10	–	+0,
7.		16,0	122° (i. H_2-Str.)	0,892	1,448	+0,39	+0,39	+5	–	+0,
8.		56,6	164–165° (17″ i. H_2-Str.)	1,126	1,622	+1,55	+1,70	+71	–	+1,5
9.		21,1	162–163° (15″ i. H_2-Str.)	1,069	1,599	+1,62	+1,77	+77	–	+1,7
10.		14,3	140° (17″)	1,043	1,585	+1,63	+1,77	+84	–	+1,8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

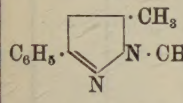
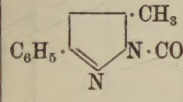
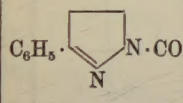
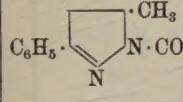
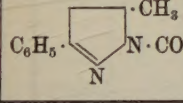
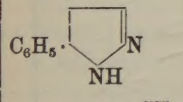
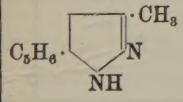
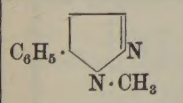
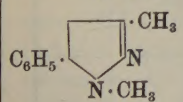
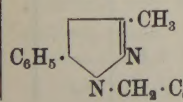
Formel	t^0	Siedepunkt	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\frac{(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)}{\%}$	$E\frac{(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)}{\%}$	$E\Sigma_D^{20}$
	20,1	148–149° (16″)	1,022	1,579	+1,83	+2,02	+91	–	+2,0
	99,6	181° (11″)	1,117	1,596	+2,25	+2,39	+110	–	+2,1
	99,7	–	1,184	1,594	+1,75	+1,88	+91	–	+1,6
	100	–	1,181	1,585	+1,45	+1,55	+75	–	+1,25
	100,3	–	1,145	1,578	+1,66	+1,81	+88	–	+1,5
	15,8	144° (13″ i. H_2-Str.)	1,101	1,578	+0,17	+0,18	+6	+6	+0,2
	19,1	149° (11″)	1,062	1,561	+0,27	+0,29	+9	–	+0,3
	12,4	137–138° (30″)	1,032	1,548	+0,43	+0,43	+10	+11	+0,45
	23,8	129° (14″)	1,009	1,538	+0,49	+0,50	+10	–	+0,5
	16,2	202–203° (11″)	1,067	1,589	+0,62	+0,67	+25	–	+0,7

Tabelle 1 (Fortsetzung).

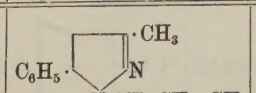
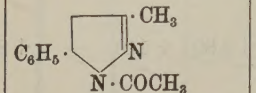
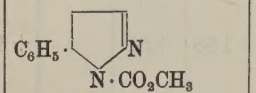
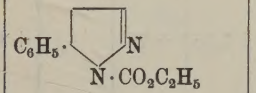
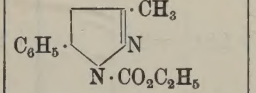
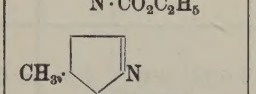
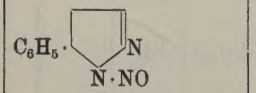
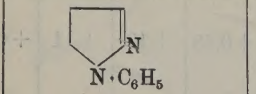
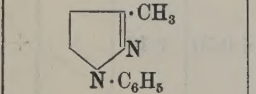
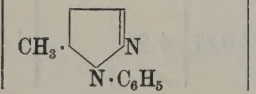
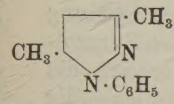
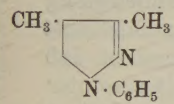
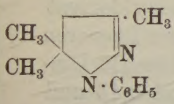
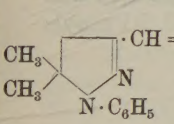
Nr.	Formel	t^0	Siedepunkt	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\frac{(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)}{\Sigma_\alpha}$ %	$E\frac{(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)}{\Sigma_\alpha}$ %	$E\Sigma$
21.		24	154° (16″)	1,035	1,565	+0,52	+0,59	+39	–	+0,(
22.		99,5	184° (13″)	1,123	1,564	+0,74	+0,76	+18	–	+0,4
23.		100	–	1,217	1,568	+0,36	+0,37	+10	–	+0,1
24.		99,4	–	1,171	1,555	+0,50	+0,50	+8	–	+0,
25.		99,9	–	1,142	1,547	+0,46	+0,47	+14	–	+0,
26.		14,5	126–127° (14″)	1,143	1,486	+0,12	+0,12	+4	–	+0,
27.		78,2	–	1,241	1,627	+0,74	+0,79	+30	–	+0,
28.		57,5	–	1,096	1,618	+1,89	+2,01	+82	–	+1,8
29.		99,8	148–150° (15″)	1,074	1,603	+2,12	+2,27	+86	–	+2,0
30.		16,7	140° (12″)	1,060	1,602	+1,81	+1,96	+86	–	+2,0

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Formel	t^0	Siedepunkt	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\frac{\Sigma_\alpha}{\Sigma_\beta}$ – %	$E\frac{\Sigma_\alpha}{\Sigma_\gamma}$ – %	$E\Sigma_D^{20}$
	17,2	142–144° (11″)	1,032	1,586	+1,83	+1,97	+76	–	+2,0[1a])
	11,4	145–146° (11″)	1,044	1,580	+1,17	+1,26	+52	–	+1,25
	18,2	139° (11″)	1,012	1,567	+1,47	+1,58	+66	–	+1,6
	18,1	176–178° (11″)	1,007	1,607	+2,80	+3,08	+104	–	+3,1

gerade, um das Pyrazolin in ein optisch neutrales Gebilde zu verwandeln. Die Stellung des Substituenten übt keinen erkennbaren Einfluß auf die Konstanten aus, denn Nr. 2 und 3 besitzen völlig gleiche Werte; es läßt sich daher an C-Methyl- und vielleicht überhaupt C-Alkylpyrazolinen eine Ortsbestimmung auf spektrochemischem Wege nicht durchführen.

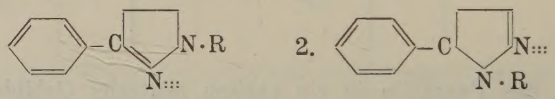
Daß eine dritte Methylgruppe im 3,5,5-Trimethyl-pyrazolin (Nr. 5) nicht, wie nach dem Vorausgehenden vielleicht zu erwarten wäre, exaltierend wirkt, sondern die Depression des Stammpyrazolins sogar noch verstärkt, ist weiter nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die in diesem Molekül vorhandene gem. Dimethylgruppe allgemein das Brechungsvermögen schwächt.

In geringem Maße verschoben werden die Verhältnisse durch Ersatz des Imidowasserstoffs durch Methyl (Nr. 6, 7). Zunächst fällt auf, daß die exaltierende Wirkung der Methylgruppe hier erheblich größer ist als bei der Substitution am Kohlenstoff. Außerdem macht sich ein Einfluß der Stellung deutlich bemerkbar. Bevor man jedoch daran denken kann, diese Beobachtung zur Konstitutionsbestimmung heran-

[1a]) Mittelwerte.

zuziehen, müßte zunächst an weiterem Material geprüft werden, ob das Verhältnis von 1,3-Alkyl-pyrazolinen und den 1,5-Isomeren zueinander optisch immer das gleiche bleibt.

Eine Gegenüberstellung des Stammpyrazolins und der am Kohlenstoff durch Phenyl substituierten Pyrazoline (Nr. 8—25, 27) läßt erkennen, daß der Eintritt der Phenylgruppe die Depression in allen Fällen in eine Exaltation verwandelt, deren Größe von der Stellung des Substituenten in ähnlicher Weise abhängig ist wie in der Pyrazolreihe. Ein am Kohlenstoffatom 3 eingetretenes Phenyl erhöht die Werte der spezifischen Exaltation und Dispersion in allen Fällen völlig unabhängig von der Art der übrigen am Kohlenstoff oder Stickstoff eingeführten Substituenten derart stark gegenüber dem 5-Isomeren, daß man hier in der Lage ist, aus den optischen Konstanten mit absoluter Sicherheit zu schließen, ob man es mit einem 3- oder 5-Phenylderivat zu tun hat. Die Differenz zwischen den E-Σ Werten je zweier Isomeren beträgt im Durchschnitt 1,50 für die Refraktion und 76% für die Dispersion. Die entsprechenden Zahlen in der Pyrazolreihe sind 0,43 und 13%. Die Erklärung für diesen Unterschied zwischen 3- und 5-Phenylpyrazolinen ergibt sich aus folgenden Formelbildern:



R kann hier Wasserstoff, Alkyl-, Acyl- oder ähnliche Reste bedeuten. Man sieht deutlich, daß in Pyrazolinen vom Schema 1 ein fortlaufend konjugiertes System aus den Doppelbindungen der Phenylgruppe, des Pyrazolinkerns und den Restvalenzen des Stickstoffs gebildet wird. Dieser Konstellation sind die ungewöhnlich hohen Exaltationen der 3-Phenylpyrazoline zweifellos zuzuschreiben. In Verbindungen der Form 2 ist ein derartiges Zusammenwirken der Doppelbindungen nicht möglich, weshalb die Pyrazoline dieser Konstitution nur sehr geringe Überschüsse im Brechungsvermögen aufweisen. Die im Verhältnis zu den Pyrazolinen nur geringen Differenzen zwischen den Werten der 3- und 5-Phenylpyrazole sind leicht zu erklären, wenn man bedenkt, daß bei den Pyrazolen auf jeden Fall ein konjugiertes System zwischen den Doppelbindungen des Benzolkerns und einer des Heteroringes vorhanden ist.

Welchen Wert die besprochene Gesetzmäßigkeit in der Pyrazolinreihe für die Konstitutionsbestimmung hat, geht daraus hervor, daß nur mit ihrer Hilfe die bis vor kurzem noch ungeklärte Struktur des 3- und des 5-Phenyl-pyrazolins sowie einiger ihrer Derivate ermittelt werden konnte, worüber später berichtet werden soll.

Außer in ihrer Refraktion und Dispersion unterscheiden sich die isomeren C-Phenylpyrazoline auch in ihren übrigen physikalischen Konstanten voneinander, und zwar in der Weise, daß die 3-Derivate in fast allen Fällen höhere Siedepunkte, Dichten und Indices besitzen, so daß man auch diese Daten zur Ortsbestimmung heranziehen kann.

Bei der Betrachtung der N-Substitutionsprodukte der Phenylpyrazoline ergibt sich, daß der Ersatz des Imidowasserstoffs durch Methyl, ähnlich wie bei den Alkylderivaten, sowohl bei den 3- wie bei den 5-Phenylpyrazolinen eine Erhöhung der Exaltation um etwa 0,25 hervorruft. Im Zerstreuungsvermögen tritt nur bei den Substanzen mit einer Konjugation Verstärkung um etwa 13% ein, während es bei den übrigen unverändert bleibt.

Weniger gesättigte Radikale, wie sie in den Pyrazolinen Nr. 20 und 21 enthalten sind, wirken etwas stärker exaltierend als die Alkyle, was wohl durch die Wechselwirkung ihrer Restvalenzen mit denen des benachbarten Stickstoffatoms zustande kommt. Ihnen schließt sich in ihrem optischen Verhalten die Nitrosogruppe eng an, wie man an Nr. 27 sieht.

Während die Veränderung, die durch Acetylierung der Phenylpyrazoline hervorgerufen wird, meist, jedoch nicht ausnahmslos, der durch Alkylierung bewirkten Exaltation etwa die Wage hält, liegt in der Gruppe CO_2R ein Rest vor, der wider alles Erwarten in 1-Stellung in der Regel eine, wenn auch nur geringe Schwächung der Exaltation veranlaßt. In der Pyrazolgruppe ist der CO_2R-Rest dagegen optisch gleichwertig mit dem stark das Brechungsvermögen erhöhenden Phenyl. Freilich verhält sich die Carbonestergruppe in phenylfreien Pyrazolinen anscheinend gerade umgekehrt (Nr. 26), so daß man auf diese Einzelheiten praktisch keinen Wert legen darf.

Die Verbindungen Nr. 28—36, in denen Phenyl am Stickstoff haftet, liefern ähnlich hohe Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens wie die 3-Phenylpyrazoline. Auch hier erklären sich die hohen Werte einfach durch die Konjugation der Restvalenzen des Stickstoffs mit den Doppelbindungen des Benzolkerns. Die gegenüber dem Stammpyrazolin hervorgerufene Exaltation des 1-Phenyl-pyrazolins beträgt + 2,05 für die Refraktion und + 95% für die Dispersion, während die entsprechenden Werte bei den Pyrazolen mit + 0,8 und + 45% erheblich niedriger sind. Im übrigen läßt sich zu den Untersuchungsergebnissen der N-Phenylpyrazoline nicht weiter viel bemerken. Die Wirkung eines Methyls bleibt dieselbe in den verschiedenen Stellungen wie bei den am Stickstoff unsubstituierten oder methylierten Basen. Hier macht sich merkwürdigerweise kein Unterschied bemerkbar zwischen den 1,3-Phenyl-methyl-pyrazolinen und den 1,5-Derivaten,

wie in der Pyrazolreihe, so daß sich keine Ortsbestimmungen auf optischem Wege durchführen lassen. Völlig aus der Reihe heraus fallen die Werte des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolins (Nr. 32). Ob diese Schwächung der Refraktion durch die 4-Stellung der Methylgruppe bedingt wird oder vielleicht durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung des Präparates verursacht ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Zu den anderen Zahlen stimmende Werte liefert wieder das Pyrazolinderivat Nr. 33, wenn man die schwächende Wirkung der gem.-Dimethylgruppe berücksichtigt.

Ein Analogon zu den hohen Exaltationen der 3-Phenylpyrazolinderivate bilden die sehr hohen Werte des Körpers Nr. 34. Sie sind begründet durch die Konjugationen, die einerseits zwischen den Doppelbindungen der Isobutenylgruppe und des Pyrazolinkernes, und andererseits zwischen den Restvalenzen des Stickstoffs und den Doppelbindungen des Benzolkerns bestehen. Die Exaltation würde vermutlich noch höher sein, wenn nicht die gem.-Dimethylgruppe herabdrückend wirkte.

Die aus dem Gesagten sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten lassen sich kurz etwa folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das Stammpyrazolin zeigt im Verhältnis zu den Heterocyclopentadienen nur geringe Depression.

2. Jede eintretende Methylgruppe schwächt die Depression ab, bzw. verstärkt die Exaltation, und zwar wenig bei Substitution am Kohlenstoff, mehr beim Zutritt zum Stickstoff.

3. 3-Phenylpyrazoline besitzen sehr hohe Exaltationen, die 5-Phenylderivate sind dagegen optisch fast normal. Die Struktur solcher Isomeren läßt sich daher eindeutig aus ihrem spektrochemischen Verhalten entnehmen.

4. Ersatz des Imidowasserstoffs durch Alkyl-, Acyl- oder Nitrosoreste erhöht die Exaltationen nur wenig.

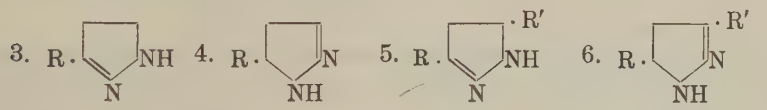
5. Substitution durch die CO_2R-Gruppe am Stickstoff bewirkt in C-Phenylpyrazolinen geringe Depressionen, in C-Alkylderivaten schwache Exaltationen.

6. N-Phenylpyrazoline zeigen wie die C-Derivate starke Exaltationen; im übrigen folgen sie den Gesetzmäßigkeiten der Alkylpyrazoline.

Über die Anwendung dieser Ergebnisse bei den Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse substituierter Pyrazoline soll im folgenden berichtet werden.

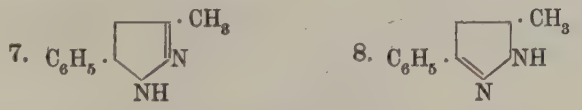
II. Über die Isomerieverhältnisse substituierter Pyrazoline.

Gelegentlich der Konstitutionsermittlung eines aus Catechin gewonnenen Pyrazolins untersuchte K. Freudenberg in Gemeinschaft mit W. Stoll[2]) die Isomerieverhältnisse C-substituierter Pyrazoline, und stellte fest, daß eine Δ-Isomerie bei solchen Pyrazolinen möglich ist und sogar recht häufig in Erscheinung tritt, im Gegensatz zu den Pyrazolen, bei denen man sie bisher noch nicht beobachtet hat. Die Konstitution der Monoarylpyrazoline vom Typus 3 oder 4 sowie der Disubstitutionsprodukte vom Typus 5 oder 6 konnte Freudenberg jedoch nicht mit völliger Sicherheit feststellen,



insofern, als in diesen Pyrazolinen die Lage der Doppelbindung im Molekül noch unbestimmt blieb. Freudenberg teilt den Monoarylpyrazolinen, bei denen er keine Δ-Isomerie beobachtete, ganz allgemein die Formel 3 zu, in der Annahme, daß die Arylreste das Bestreben haben, die Doppelbindung an sich zu ziehen. Beweisen konnte er diese Annahme jedoch nicht. Für die Alkyl-aryl-pyrazoline stellte er die aus der Synthese sich jeweils ergebenden Formeln auf. Es galt nun, festzustellen, ob tatsächlich nur eine Form Monoarylpyrazoline existieren, und die Konstitution dieser sowie der gemischt disubstituierten Pyrazoline eindeutig zu beweisen.

Zu diesem Zweck untersuchte man zunächst die beiden Isomeren 3,5-Methyl-phenyl-pyrazoline 7 und 8.

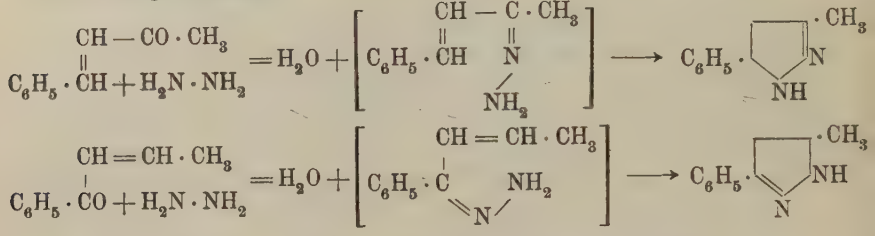


Das eine Isomere (7), das unter 11 mm Druck bei 149° siedet, stellte man nach der Vorschrift von N. Kishner[3]) aus Benzalaceton und Hydrazinhydrat her. Es bildet ein von Freudenberg beschriebenes Harnstoffderivat vom Schmelzpunkt 135°, ein Pikrat, das

[2]) A. **440**, 38 (1924).
[3]) C. 1912, II, 1925.

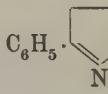
bei 142—143° schmilzt, sowie ein bei 96,5—97° schmelzendes Nitrosoprodukt. Das andere Isomere (8) erhielt man aus α-Propenyl-phenylketon und Hydrazinhydrat. Der Siedepunkt lag in Übereinstimmung mit den Angaben Freudenbergs bei 162—163° unter 15 mm Druck. Im Gegensatz zu dem Isomeren bildete dieses Pyrazolin kein Pikrat, sondern nur ein Carbanilid vom Schmelzpunkt 126°. Sein Nitrosoderivat schmilzt bei 93,5—94°.

Die Konstitution dieser beiden Basen ergibt sich aus folgenden Reaktionsgleichungen:



Wie man an den Formelbildern sieht, beruht die Isomerie auf der verschiedenen Lage der Doppelbindung im Molekül. Um die Struktur der Verbindungen zu beweisen, war es also nötig, die Stellung der Lückenbindung genau zu bestimmen. Zu dem Zweck ging man von der Erwägung aus, daß das Pyrazolin, in dem die Phenylgruppe der Doppelbindung benachbart ist, infolge der Konjugation optisch höhere Werte liefern müsse als das Isomere, wie im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wird. Die spektrochemische Untersuchung der beiden Isomeren 7 u. 8 bestätigte diese Annahme, wie aus Tabelle 1 (Nr. 9 u. 17) hervorgeht. Daraus ergibt sich, daß die für die beiden Pyrazoline aufgestellten Formeln richtig sind.

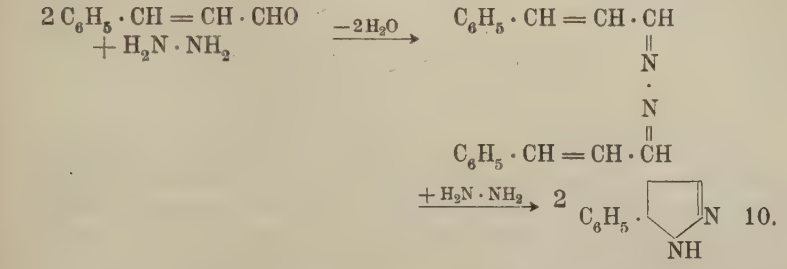
Die optische Methode wandte man nun auch zur Aufklärung der Struktur des 3(5)-Phenyl-pyrazolins an. Freudenberg hatte festgestellt, daß aus Zimtaldehyd und Hydrazin sowie aus Vinyl-phenylketon ein und dasselbe Pyrazolin entsteht, dem er die Formel 9 er-

 9.

teilte, da er vermutete, daß das Isomere mit Konjugation die begünstigte Form sein werde. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde nun nach N. Kishner[4]) aus Zimtaldehyd und Hydrazinhydrat

[4]) C. 1913, II, 2129.

hergestelltes Pyrazolin spektrochemisch untersucht. Das Produkt siedete in Übereinstimmung mit den Angaben Freudenbergs[5]) unter 15 mm Druck bei 152,6—152,8 ° im Wasserstoffstrom, sein Pikrat schmolz bei 117—118 °. Die Untersuchung ergab, daß in dem Pyrazolin zweifelsohne das 5-Phenylpyrazolin vorlag (Tabelle 1, Nr. 16). Andernfalls hätten die Werte für die spezifische Exaltation sowie Dispersion erheblich höher sein müssen. Der Zimtaldehyd reagiert also, ohne daß eine Umlagerung eintritt, in normaler Weise mit dem Hydrazin unter Bildung von Cinnamalazin als Zwischenprodukt nach folgendem Schema:



10.

Das 5-Phenyl-pyrazolin lagert sich also nicht in das 3-Phenylderivat um, wie Freudenberg annimmt, sondern ist sogar recht beständig, abgesehen von der allen Pyrazolinen mit freier NH-Gruppe eigentümlichen leichten Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff; man erhielt nämlich bei einem Versuch, das Pyrazolin durch längeres Erhitzen im Vakuum in das Isomere umzulagern, die Base unverändert wieder zurück, wie die optische Untersuchung ergab.

Tabelle 2.

	S.-P.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E_{(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)}$	$E_{(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)}$	$E\Sigma_D^{20}$
Vor d. Erhitzen	153 ° (11″)	1,101	1,578	+0,17	+0,18	+ 6 %	+ 6 %	+0,2
Nach „ „	153 ° (11″)	1,103	1,582	+0,27	+0,29	+ 13 %	+ 13 %	+0,3

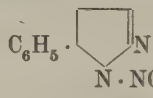
Freudenberg schließt auf die Identität der aus Zimtaldehyd und aus Vinyl-phenyl-keton gewonnenen Pyrazoline aus der Überein-

[5]) Auch an dieser Stelle sei Herrn Prof. Freudenberg der Dank ausgesprochen für die mir in gütiger Weise zur Verfügung gestellte Vorschrift zur Herstellung des 3(5)-Phenyl-pyrazolins aus Zimtaldehyd.

stimmung der Siedepunkte sowie aus der Mischprobe des bei 150° schmelzenden Nitrosoderivates, das er aus beiden Basen erhalten hatte.

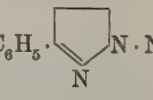
Die Versuche ergaben nun, daß wohl das 5-Phenyl-pyrazolin den von Freudenberg angegebenen Siedepunkt hat, daß aber das weiter unten beschriebene 3-Phenyl-pyrazolin ungefähr 16° höher siedet, nämlich bei 164—165° unter 17 mm Druck. Damit ist die eine Stütze für die Annahme Freudenbergs genommen.

Nun mußte noch untersucht werden, worauf die Identität der aus beiden Pyrazolinen erhaltenen Nitrosoverbindungen beruhte. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 5-Phenyl-pyrazolin in Eisessig erhielt man den Angaben Freudenbergs entsprechend ein gelbliches, kristallines Nitrosoderivat, dessen Schmelzpunkt bei 152,5 bis 153,5° lag (Freudenberg: 150°). Aus dem isomeren Pyrazolin entstand bei derselben Behandlung das gleiche Produkt. Es war nun denkbar, daß bei der Bildung des Nitrosokörpers eine Umlagerung bzw. eine Verschiebung der Doppelbindung in dem Augenblick erfolgen könnte, in dem das Imidowasserstoffatom von dem Stickstoff losgerissen ist, und zwar vielleicht begünstigt durch den häufig umlagernd wirkenden Eisessig sowie die auftretende Reaktionswärme. Um eine Umlagerung möglichst zu vermeiden, arbeitete man deshalb bei der Darstellung des Nitrosoderivates in der Weise, daß man die salpetrige Säure bei — 15° langsam auf das in Salzsäure gelöste Pyrazolin einwirken ließ. Unter diesen Bedingungen erhielt man nicht das Produkt vom Schmelzpunkt 152,5—153,5°, sondern ein bei 74,5° schmelzendes Nitrosoderivat, dem auf Grund der optischen Untersuchung (Tabelle 1 Nr. 27) einwandfrei die Formel 11 zukommt.



11.

Ein weiterer Beweis für die Konstitution dieser Verbindung ist die Tatsache, daß sich aus dem 3-Phenylpyrazolin unter den gleichen Versuchsbedingungen stets nur der Körper vom Schmelzpunkt 152,5 bis 153,5° bildet, weshalb diesem die Formulierung 12



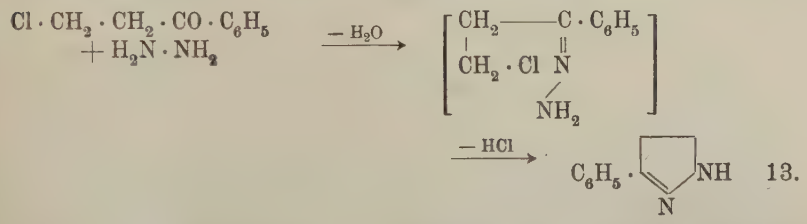
12.

zuerteilt werden muß. Daß die Umlagerung nicht die spezifische Wirkung des Eisessigs ist, zeigte ein Versuch, bei dem man die Reaktion in Eisessig unter Kühlung vor sich gehen ließ. Auch hier entstand näm-

lich das 1-Nitroso-5-phenyl-pyrazolin. Die Bedingungen, unter denen in Eisessig auf jeden Fall Umlagerung erfolgt, ließen sich nicht genau festlegen, denn bei den in dieser Richtung unternommenen Versuchen (Änderungen der Temperatur und Einwirkungsdauer) entstand bald das tief-, bald das hochschmelzende Produkt, ohne daß sich daraus eine Gesetzmäßigkeit ableiten ließe.

Mit der Auffindung des Nitrosoderivates vom Schmelzpunkt 74,5° ist auch das zweite Argument Freudenbergs für die Annahme der Identität der beiden Phenylpyrazoline hinfällig geworden.

Weitere Tatsachen, die für die Verschiedenheit der beiden Basen sprechen, ergaben sich nun bei der näheren Untersuchung des 3-Phenyl-pyrazolins, das man aus β-Chlorpropiophenon und Hydrazinhydrat erhielt. Seine Bildung verläuft nach folgendem Schema:



Das als Zwischenprodukt auftretende halogenhaltige Hydrazon ließ sich nicht isolieren. Auf Grund der spektrochemischen Untersuchung (Nr. 8) kommt dem auf diese Weise hergestellten Pyrazolin zweifellos die Formel 13 zu. Während sich das Isomere selbst in Kältemischung nicht zur Kristallisation bringen ließ, erstarrte das bei 164 bis 165° unter 17 mm Druck siedende 3-Phenyl-pyrazolin schon bei Zimmertemperatur allmählich zu strahlig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 45—46°. Bei der Nitrosierung tritt keine Umlagerung ein, sondern es bildet sich stets das bei 152,5—153,5° schmelzende Derivat. Hieraus geht eindeutig hervor, daß das Pyrazolin mit konjugiertem System die stabilere Form darstellt, was auch durch die weiter unten beschriebenen Veresterungsversuche bestätigt wird.

Ob die von Freudenberg[6]) angenommene Umlagerung des 5-(3,4-Dimethoxyphenyl-)pyrazolins in das 3-Derivat etwa durch die im Phenylkern befindlichen Methoxylgruppen bewirkt worden ist, soll noch untersucht werden.

Um auch auf chemischem Wege durch Synthese, bei der keine Umlagerung zu befürchten war, zu beweisen, daß das aus Zimtaldehyd ge-

[6]) A. **440**, 36 (1924).

bildete Pyrazolin das 5-Phenyl-pyrazolin ist, kondensierte man diesen Aldehyd mit Hydrazincarbonsäureäthylester, wobei ein Körper vom Schmelzpunkt 196° entstand.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2N \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5 = H_2O + C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot \underset{\|}{C}H$$
$$C_2H_5O_2C \cdot HN \cdot N \quad .$$

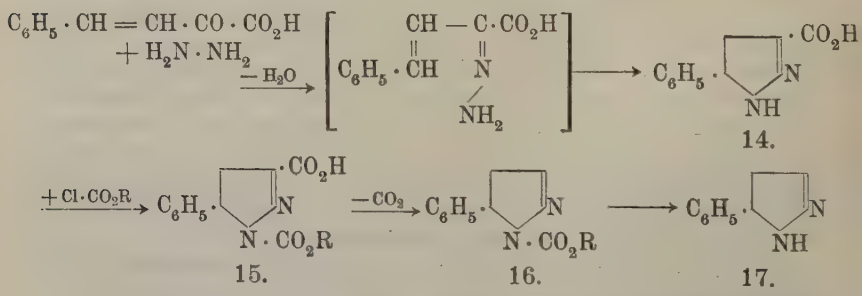
Es war nun zu erwarten, daß durch Verseifen des Esters mit Alkali nach dem Ansäuern die gebildete N-Carbonsäure CO_2 abspalten würde, analog dem Verhalten der Pyrazol- und Indazolcarbonsäuren, und daß sich dann durch Ringschluß das 5-Phenylpyrazolin bildete. Die in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen jedoch sämtlich ergebnislos, denn trotz vielfach geänderter Versuchsbedingungen erhielt man außer geringen Mengen Basen, die keinen Pyrazolincharakter trugen, nur undefinierbare Harze.

Nach diesem Fehlschlag glaubte man, durch Abspaltung des Formylrestes aus dem Formylhydrazon des Zimtaldehydes, das bei 155—156° schmilzt,

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot NH \cdot CHO$$

zum 5-Phenyl-pyrazolin zu gelangen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß eher das Hydrazon in seine Bestandteile zerlegt wird, als daß die Formylgruppe sich loslöst.

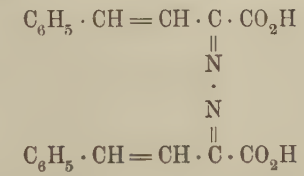
Schließlich versuchte man, auf dem durch folgendes Schema skizzierten Wege das gesuchte Pyrazolin zu erhalten:



Bei einem Vorversuch mit Phenylhydrazin erhielt man aus dem schon von Erlenmeyer jun.[7]) beschriebenen Phenylhydrazon der Benzalbrenztraubensäure vom Schmelzpunkt 158° durch Kochen mit Eisessig glatt die 1,5-Diphenyl-pyrazolin-3-carbonsäure, die bei 192

[7]) B. 36, 2527 (1903).

bis 193° schmilzt. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt bildete sich aus dieser Säure durch Kohlendioxydabspaltung ein Körper vom Schmelzpunkt 137—138°, der durch Mischprobe als 1,5-Diphenylpyrazolin identifiziert wurde. Als man nun statt Phenylhydrazin Hydrazin anwandte, scheiterte der Versuch schon in der ersten Phase, denn es bildete sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf die freie Benzalbrenztraubensäure stets ein Köper, der sich durch Umfällen aus Alkali nur schlecht reinigen ließ, bei 69—73° schmolz und auf Grund einer Stickstoffbestimmung wahrscheinlich das Azin der Benzalbrenztraubensäure darstellte.



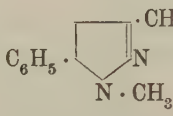
18.

Brachte man nicht die freie Benzalbrenztraubensäure, sondern ihr Natriumsalz in wäßriger Lösung bei 0° mit Hydrazinhydrat zusammen, so entstand stets Benzalazin als einziges Reaktionsprodukt, wie durch Analyse und Mischschmelzpunkt festgestellt wurde. Nur bei einem Versuch schieden sich aus der sauren Mutterlauge sehr geringe Mengen einer feinkristallinen Substanz vom Schmelzpunkt 128° aus, die sich durch Permanganatentfärbung und Stickstoffbestimmung als die gesuchte Pyrazolincarbonsäure erwies. Leider gelang es nicht, trotz der denkbar größten Bemühungen, diesen Körper wieder zu erhalten. Daß sich für gewöhnlich Benzalazin bildete, erklärt sich dadurch, daß das Natriumsalz der Benzalbrenztraubensäure in wäßriger Lösung dazu neigt, in Brenztraubensäure und Benzaldehyd hydrolytisch zu zerfallen; letzterer reagiert dann sofort mit Hydrazin unter Bildung von Benzalazin.

Es war nun von Interesse, zu prüfen, wie sich die Pyrazoline bei der Substitution am Stickstoff verhalten. Zu dem Zweck wurde zunächst die Einwirkung von Methyl-, Benzyl- und Allyl-halogeniden auf die beiden Methyl-phenyl-pyrazoline untersucht.

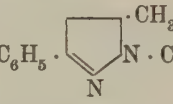
Mit Jodmethyl reagierte das 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin schon bei Zimmertemperatur heftig unter Bildung eines Dimethylpyrazolins, das unter 14 mm Druck bei 129° siedete und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 129—130° lieferte. Dasselbe Pyrazolin erhielt man bei der Methylierung in der Bombe sowie in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl. Trotz eifrigen Suchens konnte kein Isomeres gefunden werden, dessen Pikrat sich aus dem Rohpikrat hätte isolieren

lassen müssen. Das entstandene Pyrazolin erwies sich als identisch mit dem von v. Auwers und Kreuder[8]) aus Benzalaceton und Methylhydrazin hergestellten Präparat, wie die Mischprobe der Pikrate sowie der Vergleich der in Tabelle 3 (Nr. 19) aufgeführten optischen Konstanten ergab. Auf Grund der gefundenen Exaltation erteilte man dem Reaktionsprodukt die schon von oben genannten Autoren aufgestellte Formel 19:



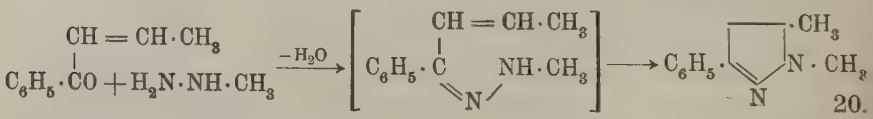
19.

Völlig analog verlief die Methylierung des Isomeren. Hier entstand als Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf die Base das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolin.



20.

Dieses siedet bei 148—149° unter 16 mm Druck und bildet ein Pikrat vom Schmelzpunkt 154°. Zur Darstellung des Vergleichspräparates ließ man Methylhydrazin mit α-Propenyl-phenyl-keton reagieren. Daß die Base nach diesem Schema



20.

entstanden ist und der Formel 20 entspricht, ergibt sich aus den optischen Konstanten (Tabelle 1, Nr. 11).

Wie aus den Versuchen hervorgeht, führt die Methylierung der Pyrazoline zu einheitlichen Produkten im Gegensatz zu den Pyrazolen, bei denen durch Alkylierung fast immer Isomere entstehen. Die Anlagerung von Alkylhalogenid findet also ausschließlich an der stärker basischen Imidogruppe statt.

Benzylchlorid lieferte mit 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin ein konstant bei 202—203° unter 11 mm Druck siedendes Benzylderivat, von dem sich weder ein Pikrat, noch ein Perchlorat oder Chlorhydrat herstellen ließ, wodurch die Reinigung sowie die Erkennung eines eventuell entstandenen Isomeren erschwert wurde. Der sehr scharfe Siedepunkt

[8]) B. **58**, 1974 (1925).

jedoch, der mit dem des aus Benzalaceton und Benzylhydrazin hergestellten Vergleichspräparates genau übereinstimmte, machte auch hier wahrscheinlich, daß sich nur das 1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin gebildet hatte (Tabelle 1, Nr. 20).

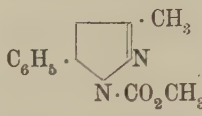
Die Allylierung mit Allylbromid schließlich führte ebenfalls, wie erwartet, zu einem einheitlichen Allylpyrazolin, dessen Konstitution, wie immer, sich aus den optischen Daten ergab (Tabelle 1, Nr. 21). Ein festes Derivat ließ sich von diesem Pyrazolin nicht herstellen, abgesehen von einem sehr zersetzlichen Chlorhydrat; bei der Oxydation trat völlige Verharzung ein.

Auch bei der Acetylierung der beiden Methylphenylpyrazoline mit Acetylchlorid entstanden wie bei der Methylierung völlig einheitliche Produkte. Die Konstitution der beiden gebildeten 1-Acetyl-methyl-phenyl-pyrazoline ergibt sich auch hier einwandfrei aus ihren optischen Konstanten (Tabelle 1, Nr. 12, 22).

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß sich die beiden Acetylpyrazoline nur verhältnismäßig schwer verseifen lassen. Durch Behandeln mit alkoholischem Alkali bei Zimmertemperatur sowie durch Einleiten von Salzsäure in die benzolische Lösung werden sie nicht angegriffen. Mit dieser Säure bildet das 1-Acetyl-3-phenyl-5-methylpyrazolin ein schwer lösliches, gut kristallisiertes, gegen Feuchtigkeit empfindliches salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 89—91°, während das Isomere völlig unverändert in Lösung bleibt. Auf Grund dieses Unterschiedes läßt sich eine Trennung leicht quantitativ durchführen. Abspaltung der Acetylgruppe kann nur durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Alkali erreicht werden. Dieses Verhalten der Acetylpyrazoline hängt offenbar mit der verhältnismäßig starken Basizität der Stammkörper zusammen.

Um das Imidowasserstoffatom durch eine Gruppe zu ersetzen, die sich unter verhältnismäßig milden Bedingungen wieder abspalten lassen würde, wie dies z. B. für den oben erwähnten Konstitutionsbeweis nötig war (Formel 15 u. 16), befaßte man sich mit den N-Carbonsäureestern der beiden Methyl-phenyl-pyrazoline. Es war nach den oben gemachten Erfahrungen zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester auf 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin ein einheitlicher, dem Ausgangspyrazolin entsprechender Ester auftreten würde. Der Versuch ergab jedoch, daß sich zwei isomere N-Carbonester in gleichen Mengen bildeten. Die beiden Körper, von denen der eine bei 133—134°, der andere bei 76—77° schmolz, ließen sich glatt durch Behandeln mit Benzin (Siedepunkt 70—80°) trennen, denn darin war der höher schmelzende Ester schwer löslich, während der andere leicht aufgenommen wurde. Zur Konstitutionsermittlung wurden die optischen Kon-

stanten des der spektrochemischen Untersuchung zugänglichen Carbonesters bestimmt (Tabelle 1, Nr. 14). Hierbei ergab sich einwandfrei, daß in dem Körper vom Schmelzpunkt 76—77° der 3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonester vorlag. Dementsprechend fiel dem höher schmelzenden Produkt die Formel 22 zu. Schmelzpunkt 133—134°.



22.

Bestätigt wurde diese Annahme dadurch, daß aus dem 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin bei Behandlung mit Chlorkohlensäuremethylester in Pyridin als Lösungsmittel, also unter Bedingungen, unter denen die umlagernd wirkende Salzsäure sofort gebunden wird, nur der Ester 133—134° entstand. Da sich ferner herausstellte, daß aus 3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin mit oder ohne Pyridin stets der sofort scharf bei 76—77° schmelzende Ester gebildet wurde, konnte auch an der Richtigkeit der für diesen Körper aufgestellten Formel kein Zweifel mehr bestehen. Es war nun erwünscht, von zwei derartigen Isomeren vergleichbare optische Werte zu erhalten. Zu dem Zweck stellte man die beiden entsprechenden Äthylester her, deren Schmelzpunkte beide unter 100° liegen. In Gegenwart von Pyridin erhielt man die den Ausgangskörpern zugehörigen Carbonester, wie zu erwarten war (Tabelle 1, Nr. 15, 25).

Völlig analog verlief die Veresterung der Phenylpyrazoline. Das 5-Phenyl-pyrazolin lieferte bei der Behandlung mit Chlorameisensäureester ohne Lösungsmittel zwei isomere Produkte, in Pyridin den einheitlichen 5-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäure-methylester vom Schmelzpunkt 88—89°; die isomere Base dagegen in jedem Fall nur den bei 123—124° schmelzenden 3-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester. Auch hier wurden für Vergleichszwecke die der optischen Untersuchung zugänglichen Äthylester hergestellt (Tabelle 1, Nr. 13, 23, 24).

Bei den alkylierten Pyrazolinen ließ sich die Frage, ob Isomere entstehen, nicht mit völliger Sicherheit beantworten, da die aus ihnen hergestellten Carbonester Öle sind, die nicht durch feste Derivate charakterisiert werden können. Untersucht wurde die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das 5-Methyl-pyrazolin. Das Reaktionsprodukt je eines in Pyridin und ohne Lösungsmittel ausgeführten Versuches, der 5-Methyl-pyrazolin-1-carbonsäure-methylester, bildete ein bei 126—127° unter 14 mm Druck siedendes Öl, das, dem Siedepunkt nach zu beurteilen, einheitlich zu sein schien. Es wäre selbstverständlich auch denkbar, daß ein konstant siedendes Isomerengemisch vorlag.

Da auch die optische Untersuchung über die Stellung der Methylgruppe nicht mit genügender Sicherheit Aufschluß zu geben vermocht hätte (Tabelle 1, Nr. 26), wurden keine weiteren Veresterungsversuche mit Alkylpyrazolinen unternommen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der 3-Phenyl-5-methyl-1-carbonsäuremethylester der stabilere von den beiden Isomeren ist, da seine Entstehung aus 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin sich nur durch Umlagerung, bzw. Wanderung der Doppelbindung denken läßt. Also scheint tatsächlich, wie auch Freudenberg annimmt, die konjugierte Base die begünstigtere Form zu besitzen. Experimentell ließ sich die Labilität des einmal gebildeten Esters 22 nicht beweisen, denn die in dieser Richtung angestellten Versuche, durch Erhitzen oder Behandeln mit Salzsäure und andern umlagernden Medien eine Umlagerung herbeizuführen, blieben sämtlich ohne Erfolg. Dies wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Umlagerung bei der Isomerenbildung im statu nascendi vor sich gegangen ist. Die fertig gebildeten Ester sind also ebenso beständig wie die andern N-Substitutionsprodukte der Pyrazoline.

In bezug auf Verseifbarkeit unter milden Bedingungen entsprachen die Carbonester den Erwartungen. Schon durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge auf 50—60° erhielt man das Natriumsalz der Säure als gelatinöse Masse, die beim Ansäuern in das entsprechende Ausgangspyrazolin unter Kohlendioxydabspaltung überging.

Eine Erklärung dafür, daß bei der Behandlung der Pyrazoline mit Chlorkohlensäureester Isomerisierung eintritt und weshalb bei den anderen Substitutionen nicht, läßt sich vorläufig noch nicht geben. Vielleicht hängt es von der Natur des Substituenten ab. Unter Vorbehalt läßt sich auf jeden Fall die Regel aufstellen, daß die Mehrzahl der Substitutionsreaktionen am Imidowasserstoff der Pyrazoline zu einheitlichen Produkten führt, im Gegensatz zu den Pyrazolen, bei denen in den meisten Fällen Isomere beobachtet worden sind.

In dieser Körperklasse haben sich die N-Carbonamide als besonders geeignet zu Studien über die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Isomeren erwiesen[9]). Die labileren von ihnen lassen sich nämlich leicht in die stabilen Produkte umlagern. Da es nun erwünscht war, in der Pyrazolinreihe die Labilität der in 5-Stellung durch Phenyl substituierten Pyrazoline direkt durch Umlagerung ihrer N-Carbonamide zu beweisen, befaßte man sich mit den aus den entsprechenden Pyrazolinen und Kaliumcyanat hergestellten Derivaten. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, daß die Pyrazolincarbonamide im Gegensatz zu den entsprechenden Pyrazolderivaten völlig beständig sind gegenüber um-

[9]) v. Auwers und Ottens, B. **58**, 2076 (1925).

lagernden Agenzien. Auch bei ihrer Darstellung trat in keinem Falle eine Umlagerung ein, sondern man erhielt in allen Fällen die den Pyrazolinen zugehörigen Derivate.

Gelegentlich der Gewinnung der Carbonamide des einfachsten Pyrazolins sowie seines 5-Methylderivates stellte sich heraus, daß sie in ihren Eigenschaften nicht mit den von Nef[10]) und in allerneuester Zeit von A. Stepanow und M. Schtschukin[11]) für die aus Acrolein, bzw. Crotonaldehyd und Semicarbazid hergestellten vermeintlichen Pyrazolin-N-carbonamiden übereinstimmten. Tatsächlich sind aber die Produkte dieser Forscher überhaupt keine Pyrazolincarbonamide, sondern die wahren Semicarbazone der ungesättigten Aldehyde. Bewiesen wird dies dadurch, daß man beim Erhitzen der Semicarbazone mit verdünnter Schwefelsäure Acrolein, bzw. Crotonaldehyd wieder zurückerhält, während der Pyrazolinring der Carbonamide unter diesen Bedingungen nicht unter Rückbildung der Ausgangsaldehyde aufgesprengt wird. Wenn Stepanow als Beweis für die Pyrazolinnatur seiner Produkte Farbreaktionen mit Eisenchlorid (rot) und mit salpetriger Säure (grün) anführt, so ist dem entgegenzuhalten, daß bei der Untersuchung einer größeren Anzahl von Carbonamiden, deren Struktur als Pyrazolin-N-carbonamide unbedingt sicher feststand, kein einziges diese Farbreaktionen gab. Außerdem wurde festgestellt, daß die Reaktion mit Eisenchlorid nicht als charakteristisch für Pyrazolinderivate angesehen werden kann, da bei sehr vielen Semicarbazonen verschiedenster Konstitution eine Rotfärbung durch Behandlung mit diesem Reagenz eintritt.

Der Sachverhalt ist jetzt zweifellos folgender:

1. Aus Acrolein und Semicarbazid entsteht das Acroleinsemicarbazon vom Schmelzpunkt 171° (Stepanow 168°). Seine Eigenschaften stimmen mit den Angaben Nefs und Stepanows überein. Durch Erwärmen mit Säuren wird es in die Ausgangsmaterialien zerlegt.

Das entsprechende Pyrazolin-N-carbonamid aus Pyrazolin und Kaliumcyanat schmilzt dagegen bei 158—159° und läßt sich durch Säuren nicht spalten. Der Mischschmelzpunkt mit dem Acroleinsemicarbazon liegt bei 138—140°.

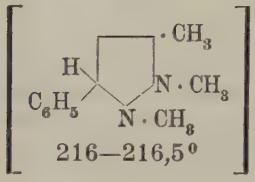
2. Crotonaldehyd und Semicarbazid reagieren lebhaft unter Bildung des Semicarbazons, das den von Nef angegebenen Schmelzpunkt 198° zeigt (Stepanow 197,5°). Beim Erhitzen mit Säuren tritt Spaltung in Crotonaldehyd und Semicarbazid ein.

---

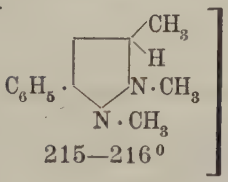
[10]) A. 335, 211, 222 (1904).
[11]) C. 1927, 1167.

Das 5-Methyl-pyrazolin-1-carbonamid, aus 5-Methyl-pyrazolin und Kaliumcyanat, schmilzt bei 168° und kann nicht in Crotonaldehyd und Semicarbazid zerlegt werden.

Weiter war von Interesse, festzustellen, ob sich die Pyrazoline auch bei der Bildung und Spaltung der Jodalkylate anders verhielten als die Pyrazole. Zur Darstellung der Jodmethylate der beiden Dimethyl-phenyl-pyrazoline erhitzte man diese mit Jodmethyl in der Bombe und erhielt so aus dem 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin ein Salz vom Schmelzpunkt 216—216,5°, aus dem Isomeren eine Verbindung vom Schmelzpunkt 215—216°. Die Schmelzpunkte schwankten innerhalb weniger Grade je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. In kleineren Mengen waren diese Jodmethylate schon als Nebenprodukte bei der Methylierung aufgetreten. Der Mischschmelzpunkt beider Jodmethylate lag etwa bei 190°. Wenn auch v. Auwers und Niemeyer[12]) bei der Untersuchung quartärer Pyrazoliumsalze festgestellt hatten, daß eine Schmelzpunktsdepression dieser Verbindungen nicht unbedingt auf Verschiedenheit schließen läßt, so kann man in diesem Falle eine Depression von ungefähr 25° nicht unberücksichtigt lassen und muß dementsprechend die beiden Salze als nicht identisch ansprechen. Stellt man für sie die den neueren Auffassungen entsprechenden Formeln mit ionogen gebundenem Jod auf, so liegt der Unterschied ihrer Struktur darin, daß bei 23 an dem mit einem Wasser-



J 23. 216—216,5°

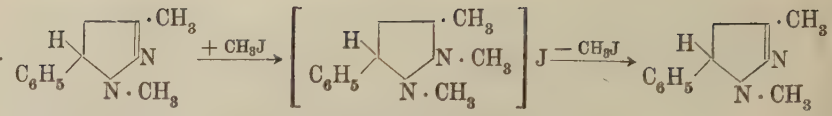


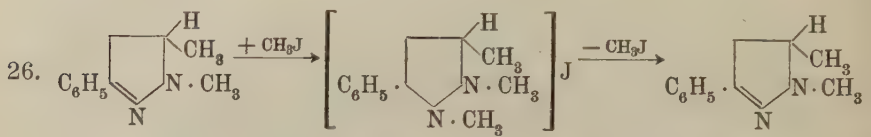
J 24. 215—216°

stoffatom besetzten Kohlenstoff 5 die Phenylgruppe, bei 24 dagegen der Methylrest haftet. Daß die beiden Verbindungen tatsächlich verschieden voneinander sind, wird durch den ungleichen Verlauf ihrer Spaltung unzweideutig bewiesen. Bei der Abspaltung von Jodmethyl aus den beiden Salzen bildete sich nämlich aus jedem der Salze das Pyrazolin zurück, aus dem es entstanden war, und zwar ohne Beimengung des Isomeren. Der Verlauf der Bildung und Spaltung bei den untersuchten Pyrazolinen ist also schematisch dargestellt folgender:

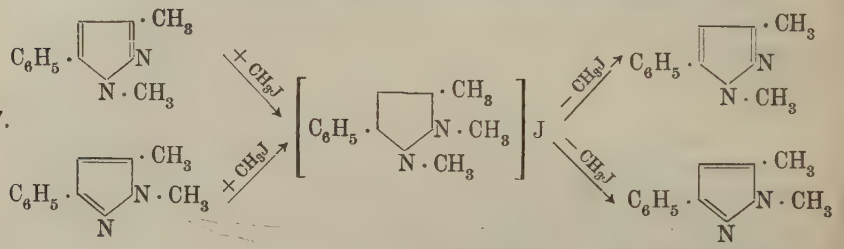
---

[12]) J. pr. **110**, 172 (1925).

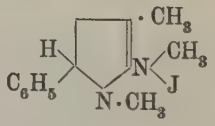
25. 

26. 

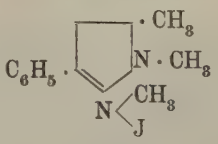
Zur Verdeutlichung des Unterschiedes im Verhalten der entsprechenden Pyrazolderivate diene das folgende Schema [13]):

27. 

Aus den isomeren Pyrazolen entsteht ein und dasselbe quartäre Salz, das beim Erhitzen ein Gemisch der beiden Ausgangskörper zurückliefert. Während die Reaktionsverhältnisse bei den Pyrazolen sich mit der für das Salz angenommenen Komplexformel nicht nur vertragen, sondern durch sie am besten erklärt werden, kann man im Fall der Pyrazoline nicht das gleiche behaupten. Formuliert man die isomeren Salze nach früherem Brauch, so lassen die Symbole



28.

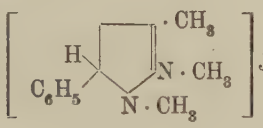


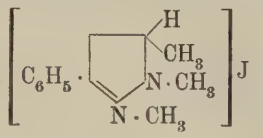
29.

verstehen, daß jedesmal die später eingeführte Methylgruppe allein wieder abgespalten wird. Die modernen Formeln lassen keinen Grund für diese einseitige Abspaltung ersehen, da sie keine Verschiedenheiten in den Bindungsverhältnissen des Komplexes zum Ausdruck bringen

[13]) v. Auwers und Stuhlmann, B. **59**, 1043 (1926).

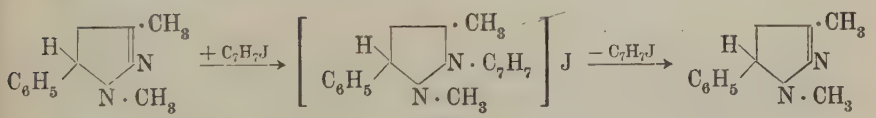
und man erwarten könnte, daß Methyl und Phenyl die Haftfestigkeit eines benachbarten Methyls verschieden beeinflussen. Das Verhalten der Salze spricht dafür, daß im Ringsystem der Unterschied von einfacher und doppelter Bindung doch noch vorhanden ist. Bringt man dies aber durch die Symbole 30 und 31 zum Ausdruck, so kommt man zu Formeln, die weder den alten noch den neuen Anschauungen ganz entsprechen.

30. 

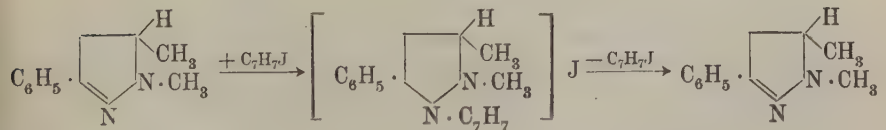
31. 

Man kommt somit zu dem Schluß, daß in diesem Fall die alten Strukturformeln zur Deutung der Verhältnisse geeigneter sind als die Wernerschen Formeln.

Um wenn möglich diesen nicht unwichtigen Punkt etwas aufzuklären, beabsichtigte man, zu prüfen, wie sich die Jodmethylate der N-Benzyl-methyl-phenyl-pyrazoline und die Jodbenzylate der Dimethyl-phenyl-pyrazoline bei der Spaltung verhielten. Da bekanntlich Benzyl zu den Radikalen mit geringer Valenzbeanspruchung gehört, war zu erwarten, daß, wie in anderen Fällen, ausschließlich oder wenigstens überwiegend Benzyljodid austreten würde. Bei den Jodbenzylaten der beiden Dimethyl-phenyl-pyrazoline mußte dieser Prozeß in einfacher Weise zu den Ausgangssubstanzen zurückführen:



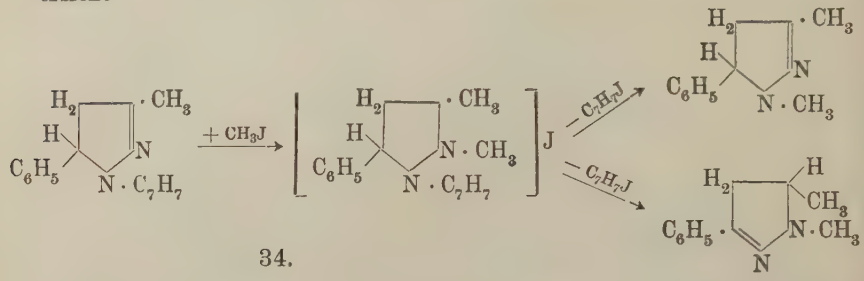
32.



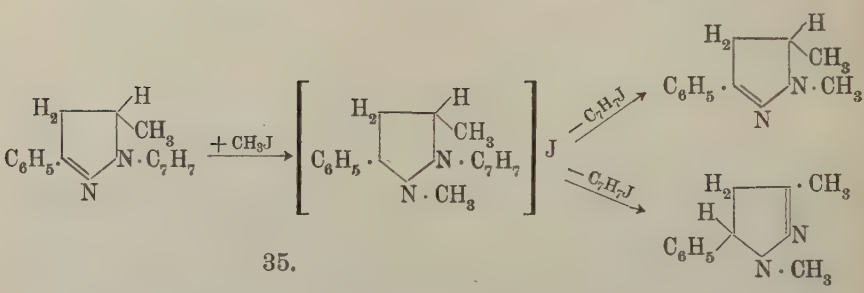
33.

Bei den Jodmethylaten der N-Benzyl-pyrazoline war es dagegen unsicher, welches der beiden Dimethyl-pyrazoline nach Entfernung des Jodbenzyls entstehen würde, da ihre Bildung nur durch Wanderung eines Methyls oder Verschiebung einer Doppelbindung und eines Wasser-

stoffatoms zustande kommen kann, wie man aus folgenden Formelbildern ersieht:



34.



35.

Wenn tatsächlich die Pyrazoline, bei denen die Phenylgruppe in Konjugation zur Doppelbindung steht, die begünstigteren Formen bilden, durfte man ihre Entstehung bei den Spaltungen 34 und 35 voraussehen.

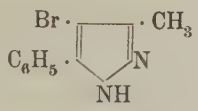
Leider ließen sich diese Versuche nicht durchführen, denn einerseits entstand bei der Anlagerung von Jodbenzyl an das 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin kein kristallisiertes Salz, sondern nur ein öliges, nicht einheitliches Produkt; andererseits erhielt man bei der Behandlung von 1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin mit Jodmethyl stets ein quartäres Salz, das sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt als das Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin erwies. Auch wenn man weniger als die berechnete Menge Jodmethyl anwandte, verdrängte die Methylgruppe den Benzylrest, so daß man Ausgangsmaterial zurückerhielt.

Als schließlich bei einem letzten Versuch, statt der Benzylpyrazoline die Allylsubstitutionsprodukte in die Jodmethylate überzuführen, wieder nur Schmieren erhalten wurden, nahm man von einer weiteren Bearbeitung dieser Fragen Abstand.

Da die Überführung der Pyrazoline von einwandfreier Konstitution in Pyrazole eine gute Methode zur Strukturermittlung letzterer

Verbindungen bildet, beschäftigte man sich eingehend mit der Oxydation der Pyrazoline, indem man die hierfür hauptsächlich in Betracht kommenden Oxydationsmittel auf ihre Brauchbarkeit systematisch prüfte.

Bei der Einwirkung von Brom, dem für diesen Zweck am häufigsten gebrauchten Dehydrierungsmittel, auf das 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin in Chloroformlösung erhielt man zunächst ein kristallines bromwasserstoffsaures Salz vom Schmelzpunkt 185—187° und aus diesem durch Behandeln mit Alkali einen weißen, bei 97—98° schmelzenden Körper, der keine Pyrazolinreaktion mit Permanganat mehr gab, also ein Pyrazolderivat darstellte. Wie sich durch die Beilsteinprobe feststellen ließ, enthielt das Produkt Halogen. Es war demnach außer Oxydation auch noch Substitution durch Brom eingetreten. Durch Mischprobe erwies sich das entstandene Brompyrazol als identisch mit dem von Sjollema[14]) aus dem 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol durch Bromierung erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 93°, dem in der Literatur allgemein die Formel



zuerteilt wird. In dieser ist aber die Stellung des Broms bisher noch nicht bewiesen worden. Es wäre nämlich auch denkbar, daß sich das Bromatom in der Parastellung des Benzolkerns befände. Um nun zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, stellte man als Vergleichspräparat das p-Brom-phenyl-methyl-pyrazol aus p-Brombenzoyl-aceton her. Dieses erwies sich durch Schmelzpunkt (152 bis 153°) sowie durch seine sonstigen Eigenschaften als völlig verschieden von dem Bromierungsprodukt, wodurch indirekt der Beweis für die 4-Stellung des Bromatoms erbracht ist.

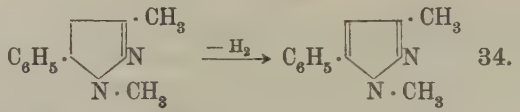
Da für Konstitutionsbeweise aber den Pyrazolinen völlig entsprechende Pyrazole verlangt werden, wandte man sich anderen Oxydationsmittel zu.

Hierbei erreichte man durch längeres Kochen mit einem großen Überschuß frisch gefällten Quecksilberoxydes in benzolischer Lösung die Oxydation in gewünschter Weise. Man erhielt in etwa 60%iger Ausbeute das zuerst von Sjollema[14]) dargestellte 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 126—127°, wie durch Mischprobe des Pyrazols sowie seines Pikrates (Schmelzpunkt 159°) festgestellt wurde. Bei

[14]) A. **279**, 248 (1894).

einem Oxydationsversuch mit dem bei der Dehydrierung von Alkaloiden bewährten Mercuriacetat schied sich aus der essigsauren Lösung ein voluminöser gelblicher Niederschlag aus, der teils aus Mercuroacetat, teils aus einem Anlagerungsprodukt von Quecksilbersalz an Pyrazolin oder Pyrazol, sowie schließlich aus 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol bestand. Dieses ließ sich daraus durch Extraktion mit Benzol gewinnen. Die Ausbeute betrug nur 25%, weshalb das Quecksilberoxyd dem Mercuriacetat entschieden vorzuziehen ist. Schließlich versuchte man noch, das 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin mit Bleisuperoxyd und Eisessig zu dehydrieren. Dieses Oxydationsmittel erwies sich jedoch als ungeeignet, denn als Reaktionsprodukt resultierte eine harzige Masse, die sich weder zur Kristallisation bringen noch überhaupt als Pyrazol identifizieren ließ. Vermutlich war sie durch Polymerisation der durch Ringsprengung entstandenen Bruchstücke gebildet worden.

Bei der Übertragung dieser Methoden auf die N-Methylderivate der Methyl-phenyl-pyrazoline zeigte sich, daß sie für diesen Zweck ungeeignet waren, abgesehen von der letzten. Quecksilberoxyd und Mercuriacetat wirkten auf das 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin überhaupt nicht ein. Erst Bleisuperoxyd in Eisessig reagierte mit dem Pyrazolin in der gewünschten Weise. Man erhielt eine Base, die nach dem Reinigen über das Pikrat vom Schmelzpunkt 128° bei 20—21° schmolz. Diesem Körper erteilte man die Formel



34.

die sich einwandfrei aus seiner Bildung aus dem 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin ergibt, denn dessen Konstitution ist durch die optischen Daten bewiesen. Da sich nun das bei der Oxydation entstandene Pyrazol als identisch mit dem einen der durch Methylierung des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazols[15]) gewonnenen Dimethyl-phenyl-pyrazol durch Mischschmelzpunkt erwies, war durch diese Oxydation ein Beweis für die Konstitution des Pyrazols geliefert. Zu gleicher Zeit hatte Herr Stuhlmann im hiesigen Institut die Struktur des Körpers auf chemischem Wege festgestellt.

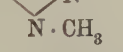
Die Ausbeute bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd betrug 78%, wenn man das Pyrazol ohne vorherige Destillation als Pikrat isolierte. Durch Schütteln mit Bleisuperoxyd in feuchtem Äther eine Dehydrierung herbeizuführen, gelang nicht. Chromsäure in Eisessig wirkte

[15]) v. Auwers und Stuhlmann, B. **59**, 1043 (1926).

ebenso wie Bleisuperoxyd in demselben Medium, nur war die Ausbeute hierbei erheblich geringer. Sie betrug nur 56%. Man untersuchte nun noch weitere für die Dehydrierung der Pyrazoline in Betracht kommende Oxydationsmittel, indem man sie auf das 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin einwirken ließ. Hierbei stellte sich heraus, daß Silberoxyd in Äther, Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig sowie Ferrisalze völlig ungeeignet sind.

Sämtliche hier angeführten Reagenzien waren völlig wirkungslos den N-Acetylpyrazolinen gegenüber. Aus dieser ganzen Untersuchung der Oxydationsmittel in Bezug auf ihre Anwendbarkeit zur Dehydrierung von Pyrazolinen ergibt sich, daß Pyrazoline mit freier NH-Gruppe nur durch das milde wirkende Quecksilberoxyd in brauchbarer Weise in Pyrazole übergeführt werden, während N-Alkylderivate sich am besten mit Bleisuperoxyd oxydieren lassen. Brom ist wegen seiner Neigung zur Substitution nicht zu empfehlen.

Daß es im Pyrazolkern stets leicht substituierend wirkt, ergaben die Untersuchungen, die sich mit der Oxydation des 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazolins befaßten. v. Auwers und Broche[16]) hatten das 1,3-Dimethyl-pyrazolin sowie das isomere 1,5-Derivat mit Brom oxydiert und dabei gefunden, daß aus beiden Basen dasselbe Pyrazol mit dem Pikrat vom Schmelzpunkt 172° entsteht, dem sie die Formel



erteilten. Dieses Ergebnis ließ darauf schließen, daß das 1,5-Dimethylpyrazol nicht existenzfähig sei, was auch mit den übrigen Ergebnissen der damaligen Untersuchungen im Einklang stand. Als jedoch in neuester Zeit v. Auwers und Hollmann[16]) im Gegensatz zu der früheren Ansicht feststellten, daß beide isomeren Dimethylpyrazole existieren und sogar recht beständige Körper darstellen, wurde es notwendig, jene Oxydationsversuche mit Brom nachzuprüfen, bzw. zu ergänzen, da deren frühere Ergebnisse noch den einzigen Widerspruch zu den neuesten endgültigen Feststellungen bildeten.

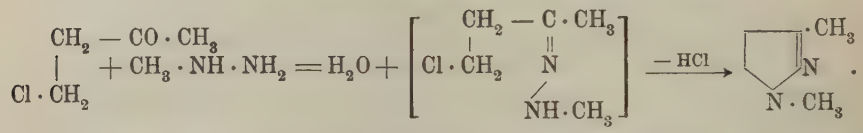
Das 1,3-Dimethyl-pyrazolin stellte man nach der Vorschrift von v. Auwers und Broche aus β-Keto-δ-butanol dar. Die Ausbeute war verhältnismäßig schlecht, da sich erhebliche Mengen höher siedende Nebenprodukte bildeten. Zur Ergänzung der physikalischen Konstanten

---

[16]) B. **55**, 3908 (1922); B. **59**, 601, 1282 (1926).

untersuchte man das Pyrazolin optisch, zu welchem Zweck man die Base über das Pikrat vom Schmelzpunkt 131,5—132,5° reinigte. Da infolge der Wasserlöslichkeit des Pyrazolins bei der Spaltung des Pikrates mit 2%iger Natronlauge oder verdünntem Ammoniak die Ausbeute sehr schlecht war, nahm man die Zersetzung durch Erwärmen mit einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure vor, wodurch erheblich geringere Verluste auftraten.

Um die Struktur dieses Pyrazolins zu beweisen, kondensierte man β-Chlor-äthyl-methyl-keton mit Methylhydrazin, wobei nur das 1,3-Dimethyl-pyrazolin nach folgendem Schema entstehen konnte:



Daß etwa das Methylhydrazin zuerst an dem Chloratom angreift und dann Wasser abspaltet, ist nicht anzunehmen. Da nun das Reaktionsprodukt mit dem aus Ketobutanol erhaltenen Pyrazolin identisch war, war für dieses der Konstitutionsbeweis eindeutig erbracht und damit auch indirekt derjenige für das aus Crotonaldehyd erhaltene 1,5-Dimethyl-pyrazolin.

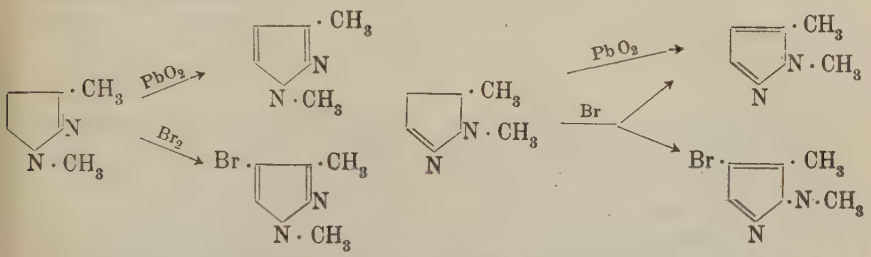
Aus dem 1,3-Dimethyl-pyrazolin entstand nun bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessig in 72%iger Ausbeute das 1,3-Dimethyl-pyrazol, dessen Pikrat bei 137° schmilzt, während Broche mit Brom aus demselben Körper ein Pyrazol erhalten hatte, dessen Pikrat den Schmelzpunkt 172° besaß. Da nun die Möglichkeit bestand, daß das Oxydationsmittel umlagernd gewirkt hatte, wenn dies auch unwahrscheinlich war, wurde der Versuch mit Brom genau nach der Vorschrift von Broche[17]) wiederholt. Trotz sorgfältigster Einhaltung der Versuchsbedingungen gewann man nie ein Pyrazolpikrat (172°), sondern stets neben unverändertem Ausgangsmaterial ein bromhaltiges Pyrazol, dessen Pikrat bei 116° schmolz. Durch Mischprobe mit dem von Herrn Hollmann hergestellten Pikrat wurde es als 1,3-Dimethyl-4-brom-pyrazol identifiziert.

Bei dem 1,5-Dimethyl-pyrazolin, dessen optische Konstanten ebenfalls bestimmt wurden, waren die Oxydationsresultate analog, nur wurden hier die Ausbeuten entsprechend den Beobachtungen Broches infolge teilweiser Verharzung geringer. Bei Anwendung von Bleisuperoxyd erhielt man nur das 1,5-Dimethyl-pyrazol mit dem Pikrat (172°).

[17]) Vgl. Dissertation H. Broche, Marburg 1922.

Brom dagegen lieferte bei Zuführung in molekularem Verhältnis neben Ausgangspyrazolin 1,5-Dimethyl-pyrazol sowie 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol, im Überschuß nur die bromhaltige Base.

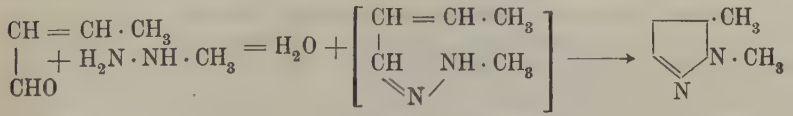
Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß aus den beiden isomeren Dimethylpyrazolinen stets die ihnen entsprechenden Pyrazolderivate entstehen:



Daß aus 1,3-Dimethyl-pyrazolin kein halogenfreies Oxydationsprodukt mit Brom gewonnen wurde, liegt vermutlich daran, daß die sicherlich sehr geringe Menge Pyrazolpikrat aus dem Pikratgemisch wegen des geringen Unterschieds der Löslichkeitsverhältnisse nicht isoliert werden konnte.

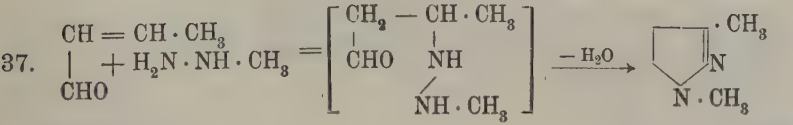
Durch diese Versuchsergebnisse ist auch der letzte Widerspruch zwischen der Broche'schen Arbeit und den Ergebnissen der Hollmann'schen Untersuchung geklärt. Eins bleibt jedoch unverständlich: wie Broche aus dem 1,3-Dimethyl-pyrazolin durch Oxydation sogar in guter Ausbeute zu dem 1,5-Dimethyl-pyrazol gekommen ist, das er nach der damaligen Auffassung als 1,3-Derivat ansah.

Zur Ergänzung dieser Versuche war es nun erwünscht, die Konstitution des 1,5-Dimethyl-pyrazolins eindeutig zu beweisen. Bei der Bildung dieser Base aus Crotonaldehyd und Methylhydrazin kann die Reaktion nämlich theoretisch in zwei Richtungen verlaufen, indem das Hydrazin entweder mit der Carbonylgruppe unter Wasseraustritt reagiert, oder indem es sich an die Doppelbindung anlagert:

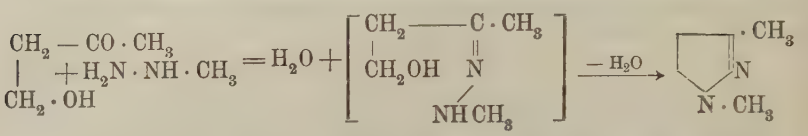


36.

37.



Einen indirekten Beweis dafür, daß Reaktion 36 eintritt, sieht Broche darin, daß das aus β-Keto-δ-butanol gebildete Pyrazolin mit dem aus Crotonaldehyd dargestellten nicht identisch ist, da dieses Keton nur nach folgendem Schema mit Methylhydrazin reagieren kann:



Um nun einen direkten Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Struktur des 1,5-Dimethyl-pyrazolins zu liefern, war es nötig, das als Zwischenprodukt auftretende Hydrazon zu isolieren. Zu dem Zweck ging man von β-Chlor-butyr-aldehyd aus und ließ hierauf Methylhydrazin einwirken. Da hier jedoch sofort, ohne daß sich ein halogenhaltiges Hydrazon abfangen ließ, das 1,5-Dimethyl-pyrazolin entstand, versuchte man auf folgendem Wege zum Ziele zu kommen: Crotonaldehyd reagierte mit asymmetrischem Methyl-benzoyl-hydrazin momentan unter Bildung eines Methyl-benzoyl-hydrazons. Bei den nun folgenden Versuchen, durch Abspaltung der Benzoylgruppe den Ringschluß zum gesuchten Pyrazolin zu erreichen, erhielt man jedoch nur sehr hochsiedende Produkte, wahrscheinlich dimolekulare Körper, die keine Pyrazolineigenschaften besaßen. Aus dem Hydrazoncarbonsäureester des Crotonaldehyds vom Schmelzpunkt 124—125° oder dem bei 91—92° schmelzenden Formylhydrazon dieses Aldehyds das 1,5-Dimethyl-pyrazolin herzustellen, gelang ebensowenig wie bei den entsprechenden Zimtaldehydderivaten.

Im Laufe dieser Arbeit haben sich eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ergeben, die für das Verständnis der Isomerieverhältnisse der Pyrazoline von Bedeutung sind. So ist jetzt durch das Auffinden der Existenzmöglichkeit des 5-Phenyl-pyrazolins neben dem 3-Phenylderivat erneut bestätigt, daß die Δ-Isomerie in der Pyrazolinreihe in allen Fällen auftritt, im Gegensatz zu den Pyrazolen. Außerdem hat sich gezeigt, daß bei Substitution am Stickstoff meistens keine Isomerisierung eintritt, ebenfalls abweichend von dem Verhalten der Pyrazole. Ausnahmen machen hier nur die Nitroso- und die Carbonestergruppe, und zwar vielleicht wegen ihres stark sauren Charakters. In den Bildungs- und Spaltungsregelmäßigkeiten der Jodmethylate wurden weitere Unterscheidungsmerkmale zwischen Pyrazolen und Pyrazolinen gefunden. Schließlich dürfte auch die Ausarbeitung der Oxydationsmethoden der Pyrazoline für die Konstitutionsermittlung von Pyrazolen von Nutzen sein.

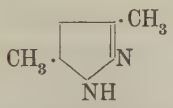
B. Experimenteller Teil.

I. Spektrochemische Untersuchungen.

Beobachtungsmaterial.

Über die Gewinnung der Pyrazolinderivate, die im Teil A II behandelt sind, finden sich nähere Angaben im Teil B II, während die Darstellungsmethoden der meisten übrigen Pyrazoline aus den Fußnoten zu Tabelle III ersichtlich sind. Noch nicht bekannt waren das 3,5-Dimethyl-pyrazolin, das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolin und das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazolin, die hier vorweg beschrieben werden sollen.

3,5-Dimethyl-pyrazolin.

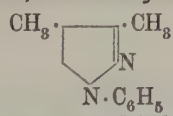


Zu einer Lösung von 4,2 g Äthylidenaceton in Methylalkohol gab man etwas weniger als 1 Mol Hydrazinhydrat, worauf sich das Gemisch erwärmte. Nach 1 Stunde destillierte man das Lösungsmittel vorsichtig mit Kolonne ab, nahm in Äther auf, trocknete über Ätzkali und destillierte den Verdampfungsrückstand im Vakuum. Das Pyrazolin ging als farbloses Öl von charakteristischem Geruch bei 49—50° unter 11 mm Druck über. Ausbeute: 75% der Theorie.

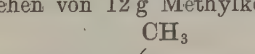
0,0737 g Subst.: 18,8 ccm N (16°, 739 mm).

$C_5H_{10}N_2$. Ber.: N 28,6. Gef.: N 28,7.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolin.



Beim Zusammengehen von 12 g Methylketobutanol



und 12,96 g Phenylhydrazin bildete sich sofort in lebhafter Reaktion das Phenylhydrazon, das aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 107—108° schmilzt. Feine, filzige Nädelchen, die sich an

der Luft allmählich gelb färben. Schwer löslich in Wasser, Petroläther und Eisessig, leicht in Alkohol und verdünnten Säuren.

0,0966 g Subst.: 12,8 ccm N (22°, 741 mm).

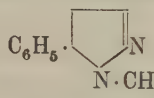
$C_{11}H_{16}ON_2$. Ber.: N 14,6. Gef.: N 14,6.

Zur Umlagerung des Phenylhydrazons in das Pyrazolin kochte man es 1 Stunde mit Eisessig, goß in Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte mit Soda durch und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein zähes Öl zurück, das bei 145—146° unter 11 mm Druck überging. Pyrazolinreaktion nach Knorr: dunkelviolett.

0,1255 g Subst.: 18,0 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{11}H_{14}N_2$. Ber.: N 16,1. Gef.: N 16,2.

1-Methyl-5-phenyl-pyrazolin.



In eine Lösung von 10 g Zimtaldehyd in Methylalkohol ließ man langsam 3,7 g Methylhydrazin eintropfen. Die Lösung erwärmte sich und wurde rötlich gefärbt. Nach einstündigem Kochen destillierte man den Methylalkohol ab, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand ging unter 30 mm Druck bei 137—138° als schwach gelb gefärbtes Öl über.

0,1005 g Subst.: 15,0 ccm N (15°, 757 mm).

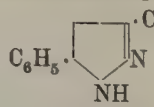
$C_{10}H_{12}N_2$. Ber.: N 17,5. Gef.: N 17,4.

Das Pikrat fällt aus Äther sofort aus und schmilzt aus Methylalkohol umkristallisiert bei 124°. Zitronengelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Benzin, mäßig in Äthyl- und Methylalkohol.

II. Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse der Pyrazoline.

a) 3,5-Methyl-phenyl- und 3-(5)-Phenyl-pyrazoline.

3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin [34]).



Zu einer alkoholischen Lösung von Benzalaceton fügte man in Anteilen die äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat, verdampfte das

[34]) N. Kishner, C. 1912, II, 1926.

Tabelle 3.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	
1	Pyrazolin	$C_3H_6N^{IN}-N=C$	70,07	17,2	1,0200	1,47613	1,47962	1,48799	1,49543	19,50	19,38	19,64	19,50	0,46	0,41	0,77	0,67	−0,12	−0,14	−0,05	−0,10	[17]
2	3-Methyl-pyrazolin	$C_4H_8N^{IN}-N=C$	84,08	17,2	0,9744	1,46798	1,47090	—	—	24,09	23,99	24,25	24,11	0,53	—	0,88	—	−0,10	−0,14	—	— [17a]	[18]
3	5-Methyl-pyrazolin	$C_4H_8N^{IN}-N=C$	84,08	15,8	0,9755	1,46857	1,47188	1,48018	1,48619	24,09	23,99	24,25	24,10	0,53	0,50	0,88	0,76	−0,10	−0,15	−0,03	−0,12	[19]
4	3,5-Dimethyl-pyrazolin	$C_5H_{10}N^{IN}-N=C$	98,10	19,4	0,9292	1,45608	1,45941	1,46698	1,47382	28,70	28,70	28,87	28,88	0,60	0,59	1,00	0,96	±0,00	+0,01	−0,01	−0,04	S. 31
5	3-5,5-Trimethyl-pyrazolin	$C_6H_{12}N^{IN}-N=C$	112,12	16,8	0,9147	1,44997	1,45302	1,46051	1,46729	33,30	32,94	33,49	33,13	0,67	0,66	1.11	1,09	−0,36	−0,36	−0,01	−0,02	[20]
6	1,3-Dimethyl-pyrazolin	$C_5H_{10}N^{II}N-N=C$	98,10	16,2	0,8979	1,45108	1,45472	1,46328	—	28,86	29,42	29,05	29,63	0,63	0,69	1,03	—	+0,56	+0,58	+0,06	—	S. 54
7	1,5-Dimethyl-pyrazolin	$C_5H_{10}N^{II}N-N=C$	98,10	16,0	0.8948	1,44615	1,44941	1,45782	—	28,86	29,24	29,05	29,43	0,63	0,66	1,03	—	+0.38	+0,38	+0,03	—	S. 55
8	3-Phenyl-pyrazolin	$C_9H_{10}N^{IN}-N=C\,F_3$	146,10	56,6	1,0893	1,59668	1,60561	1,62761	—	43,41	45,68	43,74	46,23	1,11	1,90	1,93	—	+2,27	+2,49	+0,79	—	S. 35
9	3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin	$C_{10}H_{12}N^{IN}-N=C\,F_3$	160,12	21,1	1,0675	1,58964	1,59840	1,62005	—	48,00	50,59	48,36	51,20	1,19	2,10	1,94	—	+2,59	+2,84	+0,91	—	[21]
10	1-Methyl-3-phenyl-pyrazolin	$C_{10}H_{12}N^{II}N-N=C\,F_3$	160,12	14,3	1,0480	1,57900	1,58743	1,61046	—	48,17	50,78	48,54	51,38	1,21	2,22	1,97	—	+2,61	+2,84	+1,01	—	[22]
11	1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolin	$C_{11}H_{14}N^{II}N-N=C\,F_3$	174,13	20,1	1,0216	1,57044	1,57930	1,60120	—	52,77	55,96	53,15	56,67	1,28	2,45	2,09	—	+3,19	+3,52	+1,17	—	S. 40
11	„ „	„	174,13	20,6	1,0224	1,56772	1,57605	1,59862	—	52,77	55,69	53,15	56,36	1,28	2,47	2,09	—	+2,92	+3,21	+1,19	—	S. 41
12	1-Acetyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazolin	$C_{12}H_{14}O''^{N}-N=C\,C-N-CO\,F_3$	202,13	99,6	1,0417	1,55259	1,56019	1,58409	—	57,51	62,05	57,92	62,76	1,38	2,90	2,27	—	+4,54	+4,84	+1,52	—	S. 42
13	3-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester	$C_{12}H_{14}O''O<N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	218,13	99,7	1,1038	1,55017	1,55770	1,57837	—	59,15	62,97	59,57	63,68	1,39	2,65	2,29	—	+3,82	+4,11	+1,26	—	S. 47
14	3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester	$C_{12}H_{14}O''O<N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	218,13	100,0	1,1016	1,54190	1,54872	1,56761	—	59,15	62,31	59,57	62,96	1,39	2,43	2,29	—	+3,16	+3,39	+1,04	—	S. 44
15	3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester	$C_{13}H_{16}O''O<N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	232,15	100,3	1,0679	1,53420	1,54187	1,56057	—	63,74	67,60	64,19	68,40	1,46	2,75	2,40	—	+3,86	+4,21	+1,29	—	S. 45
16	5-Phenyl-pyrazolin	$C_9H_{10}N^{IN}-N=C\,F_3$	146,10	15,8	1,1046	1,57415	1,57963	1,59330	1,60556	43,41	43,66	43,74	44,00	1,11	1,18	1,82	1,93	+0,25	+0,26	+0,07	+0,11	[23]
17	3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin	$C_{10}H_{12}N^{IN}-N=C\,F_3$	160,12	19,1	1,0625	1,55600	1,56127	1,57423	—	48,00	48,44	48,36	48,82	1,19	1,30	1,94	—	+0,44	+0,46	+0,11	—	[24]
18	1-Methyl-5-phenyl-pyrazolin	$C_{10}H_{12}N^{II}N-N=C\,F_3$	160,12	12,4	1,0386	1,54653	1,55173	1,56468	1,57682	48,17	48,86	48,54	49,24	1,21	1,33	1,97	2,18	+0,69	+0,70	+0,12	+0,21	S. 32
19	1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin	$C_{11}H_{14}N^{II}N-N=C\,F_3$	174,13	20,2	1,0093	1,53436	1,53962	1,55187	—	52,77	53,66	53,15	54,10	1,28	1,45	2,09	—	+0,89	+0,95	+0,17	—	S. 39
19	„ „	„	174,13	23,8	1,0054	1,53160	1,53632	1,54848	—	52,77	53,63	53,15	54,03	1,28	1,41	2,09	—	+0,86	+0,88	+0,13	—	S. 39
20	1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin	$C_{17}H_{18}N^{II}N-N=C\,F_6$	250,16	16,2	1,1074	1,58413	1,59055	1,60645	—	76,67	78,23	77,26	78,93	1,94	2,42	3,14	—	+1,56	+1,67	+0,48	—	S. 41
21	1-Allyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin	$C_{13}H_{16}N^{II}N-N=C\,F_4$	200,15	24,0	1,0308	1,55712	1,56364	1,58008	—	61,46	62,50	61,92	63,11	1,52	2,11	2,46	—	+1,04	+1,19	+0,59	—	S. 41
22	1-Acetyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin	$C_{12}H_{14}O''N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	202,13	99,5	1,0477	1,52366	1,52858	1,54107	—	57,51	59,00	57,92	59,46	1,38	1,63	2,27	—	+1,49	+1,54	+0,25	—	S. 42
23	5-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester	$C_{11}H_{12}O''O<N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	204,12	100,0	1,1347	1,52668	1,53159	1,54336	—	54,55	55,28	54,95	55,71	1,32	1,45	2,18	—	+0,73	+0,76	+0,13	—	S. 45
24	5-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester	$C_{12}H_{14}O''O<N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	218,13	99,4	1,0924	1,51532	1,51962	1,53070	—	59,15	60,25	59,57	60,67	1,39	1,50	2,29	—	+1,10	+1,10	+0,11	—	S. 46
25	3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester	$C_{13}H_{16}O''O<N-N=C\,C-N-CO\,F_3$	232,15	99,9	1,0651	1,50651	1,51089	1,52192	—	63,74	64,81	64,19	65,28	1,46	1,66	2,40	—	+1,07	+1,09	+0,20	—	S. 45
26	5-Methyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester	$C_6H_{10}O''O<N-N=C\,C-N-CO$	142,10	14,5	1,1489	1,48435	1,48793	1,49687	—	35,24	35,41	35,46	35,63	0,74	0,77	1,23	—	+0,17	+0,17	+0,03	—	S. 47
27	1-Nitroso-5-phenyl-pyrazolin	$C_8H_9N^{IN}-N=CNO\,F_3$	175,09	78,2	1,1797	1,57337	1,58043	1,59867	—	47,63	48,93	48,05	49,43	1,35	1,76	2,25	—	+1,30	+1,38	+0,41	—	S. 35
28	1-Phenyl-pyrazolin	$C_9H_{10}N^{II}N-N=C\,F_3$	146,10	57,5	1,0689	1,59313	1,60153	1,62638	—	43,57	46,33	43,94	46,86	1,14	2,08	1,86	—	+2,76	+2,94	+0,94	—	[26]
29	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin	$C_{10}H_{12}N^{II}N-N=C\,F_3$	160,12	99,8	1,0024	1,55917	1,56717	1,58912	—	48,17	51,57	48,54	52,18	1,21	2,26	1,97	—	+3,40	+3,64	+1,05	—	[27]
30	1-Phenyl-5-methyl-pyrazolin	$C_{10}H_{12}N^{II}N-N=C\,F_3$	160,12	16,7	1,0644	1,59436	1,60318	1,62707	—	48,17	51,07	48,54	51,68	1,21	2,25	1,97	—	+2,90	+3,14	+1,04	—	[28]
31	1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazolin	$C_{11}H_{14}N^{II}N-N=C\,F_3$	174,13	16,6	1,0365	1,57855	1,58636	1,60717	—	52,77	55,80	53,15	56,41	1,28	2,23	2,09	—	+3,03	+3,26	+0,95	—	[29]
32	1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolin	$C_{11}H_{14}N^{II}N-N=C\,F_3$	174,13	17,7	1,0322	1,57947	1,58746	1,60844	—	52,77	56,10	53,15	56,73	1,28	2,27	2,09	—	+3,33	+3,58	+0,99	—	S. 31
32	„ „	„	174,13	11,4	1,0526	1,57686	1,58377	1,60217	—	52,77	54,81	53,15	55,35	1,28	1,95	2,09	—	+2,04	+2,20	+0,67	—	S. 31
33	1-Phenyl-3-5,5-trimethyl-pyrazolin	$C_{12}H_{16}N^{II}N-N=C\,F_3$	188,15	18,2	1,0132	1,56087	1,56798	1,58641	—	57,36	60,12	57,77	60,75	1,35	2,24	2,20	—	+2,76	+2,98	+0,89	—	[30]
34	1-Phenyl-3-isobutylen-5,5-dimethyl-pyrazolin	$C_{15}H_{20}N^{II}N-N=C\,F_4$	228,18	18,1	1,0087	1,59675	1,60772	1,62951	—	70,66	77,05	71,16	78,19	1,66	3,39	2,68	—	+6,39	+7,03	+1,73	—	[31]

[17]) Nach Wirsing, J. pr. [2] **50**, 538 (1894) (Präparat von Herrn Leo). [17a]) Infolge der durch die große Zersetzlichkeit der Pyrozoline hervorgerufenen Färbung war es bei den meisten optischen Untersuchungen unmöglich, die γ-Linie zu erkennen. [18]) Nach M. Maire, Bl. [4] **3**, 279 (1908). [19]) Nach Rothenburg, J. pr. [2] **52**, 52 (1896). [20]) Curtius u. Wirsing, J. pr. [2] **50**, 546 (1894). [21]) Nach Freudenberg, A. **440**, 43 (1924). [22]) Nach Mannich u. Heilner, B. **55**, 362 (1922) (Präparat von Herrn Bergmann). [23]) Nach N. Kishner, C. 1913, II, 2129. [24]) Nach N. Kishner, C. 1912, II, 1926. [26]) Nach E. Fischer u. Knoevenagel, A. **239**, 191 (1887). [27]) Nach Ach, A. **253**, 56 (1889) (Präparat von Herrn Bergmann). [28]) Durch Kondensation von β-Chlorbutyraldehyd (B. Helferich u. E. Besler, B. **57**, 1280) mit Phenylhydrazin. Sdp.: $_{12}$ 140°. [29]) Nach v. Auwers u. Kreuder, B. **58**, 1979 (1925). [30]) Nach v. Auwers u. Kreuder, B. **58**, 1980 (1925). [31]) Nach v. Auwers u. Kreuder, B. **58**, 1982 (1925).

Lösungsmittel und destillierte das gebildete Pyrazolin im Vakuum[35]). Es ging als farbloses Öl unter 11 mm Druck bei 149° über. An der Luft zersetzt es sich allmählich unter Dunkelfärbung und Stickstoffentwicklung. Die Ausbeute betrug 92% der Theorie.

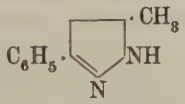
Den Schmelzpunkt des Carbanilids fand man, wie Freudenberg[36]), bei 136°. Das Pikrat fällt aus ätherischer Lösung sofort aus und kristallisiert aus Alkohol in feinen, hellgelben Nädelchen, die bei 142—143° schmelzen.

Zur Darstellung des Nitrosoderivates ließ man in eine auf —15° abgekühlte Lösung des Pyrazolins in Salzsäure (1:1) die berechnete Menge Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst langsam eintropfen. Es schied sich sofort ein zähes, gelbliches Öl ab, das in Kältemischung fest wurde. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methylalkohol schmolz das Produkt bei 96,5—97°. Feine Nadeln, leicht löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, schwer in Petroläther. Durch Kondensation in Eisessiglösung entstand dasselbe Produkt.

0,0684 g Subst.: 13,5 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber.: N 22,2. Gef.: N 22,2.

3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin[37]).



Das als Ausgangsmaterial dienende α-Propenyl-phenyl-keton wurde nach der Vorschrift von Kohler[38]) aus Crotonylchlorid und Benzol nach Friedel-Crafts im Sonnenlicht hergestellt. Bei einem Versuch, letzteres durch Bestrahlung mit der Uviol-Lampe zu ersetzen, wurden erheblich geringere Ausbeuten erzielt. Die Darstellung des Pyrazolins geschah in gleicher Weise wie die des Isomeren. Das Produkt siedete unter 15 mm Druck bei 162—163° in genügender Übereinstimmung mit der Angabe Freudenbergs.

Das Carbanilid schmolz bei 126°, der Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren lag bei ungefähr 107°. Ein Pikrat bildet das Pyrazolin nicht. Die Ausbeute betrug 73% der Theorie.

---

[35]) Zur Vermeidung einer Oxydation während der Destillation wurden fast sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Destillationen im langsamen Wasserstoffstrom durchgeführt.

[36]) A. **440**, 38 (1924).

[37]) A. **440**, 43 (1924).

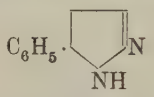
[38]) Am. **42**, 395 (1909).

Das Nitrosoderivat wurde wie das Isomere in salzsaurer Lösung hergestellt und schmolz aus Methylalkohol umkristallisiert bei 93,5 bis 94°. Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren: 68—70°. Die Kristallform und Löslichkeit ist der des 1-Nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazolins analog.

0,0696 g Subst.: 13,8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber.: N 22,2. Gef.: N 22,3.

5-Phenyl-pyrazolin [39]).



Nach 3stündigem Kochen einer Lösung von 26 g Zimtaldehyd und 12 g Hydrazinhydrat in Methylalkohol verdampfte man das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Wasserstoffstrom im Vakuum. Das Pyrazolin ging als helles Öl unter 15 mm Druck bei 152,6—152,8° über.

Das Pikrat schmolz bei 117—118°.

Als man den nach Vertreiben des Lösungsmittels hinterbliebenen Rückstand mit Pikrinsäure (1 Mol) versetzte, erhielt man ein festes, gelbes, kristallines Produkt, das sich durch Umkristallisation in die Pikrate des 5-Phenyl-pyrazolins (117—118°) und des Hydrazinhydrats (184°), sowie in Zimtaldazin (162°) zerlegen ließ.

Um die Beständigkeit des 5-Phenyl-pyrazolins zu prüfen, ließ man es ½ Stunde lang im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck sieden und destillierte dann über. Der Siedepunkt lag bei 153° unter 15 mm Druck; die optische Untersuchung lieferte folgende Ergebnisse:

$d\,^{15,8}_{4} = 1{,}1068$, $d\,^{20}_{4} = 1{,}103$; $n_\alpha = 1{,}57791$, $n_{He} = 1{,}58371$, $n_\beta = 1{,}59828$, $n_\gamma = 1{,}61151$ bei 15,8°; $n^{20}_{\alpha} = 1{,}5760$, $n^{20}_{He} = 1{,}5817$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_9H_{10}N^{IN}\!-\!N\!=\!C\,\mathcal{F}_3$ (146,10)	43,41	43,74	1,11	1,82
Gef.	43,80	44,16	1,25	2,06
EM	+0,39	+0,42	+0,14	+0,24
$E\Sigma$	+0,26	+0,29	+13%	+13%

[39]) N. Kishner, C. 1913, II, 2129.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 5-Phenyl-pyrazolin.

1. In Eisessig.

Bei der Nitrosierung unter den von Freudemberg angegebenen Bedingungen bildete sich das in gelblichen Blättchen kristallisierende 1-Nitroso-3-phenyl-pyrazolin, das aus Methylalkohol umkristallisiert bei 152,5—153,5° unter Zersetzung schmolz (Freudenberg 150°).

Arbeitete man in stark gekühltem Eisessig, so erhielt man das 1-Nitroso-5-phenyl-pyrazolin vom Schmelzpunkt 74,5°.

2. In Salzsäure.

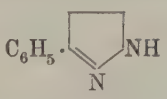
Zu einer auf — 15° abgekühlten Lösung von 1,46 g 5-Phenyl-pyrazolin in Salzsäure (1:1) ließ man langsam eine kalte, konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,76 g Natriumnitrit zutropfen. Es schied sich sofort ein zähes, gelbliches Öl ab, das nach einiger Zeit durch Kratzen zum Erstarren gebracht wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz das 1-Nitroso-5-phenyl-pyrazolin bei 74,5°. Feine, fast farblose Nädelchen, schwer löslich in Äther und Benzin, leicht in Alkohol, Aceton und Benzol. Die Ausbeute war quantitativ.

0,0677 g Subst.: 14,4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_9H_9ON_3$. Ber.: N 24,0. Gef.: N 24,0.

Beim Behandeln mit Mineralsäure in der Wärme wird die Nitrosogruppe abgespalten, wie sich durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen ließ. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise das Pyrazolin aus dem Nitrosoderivat wiederzugewinnen, da es sofort verharzte. Durch längeres Stehenlassen oder Erwärmen in Eisessig ließ sich das Nitrosopyrazolin nicht in das Isomere umlagern.

3-Phenyl-pyrazolin.



31,6 g β-Chlorpropiophenon[40]) in Methylalkohol versetzte man langsam mit 11,9 g (10% Überschuß) 87%igem Hydrazinhydrat, wobei man dafür sorgte, daß die Temperatur nicht zu hoch stieg. Nach 3stündigem Kochen destillierte man den Methylalkohol ab, goß in Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und schüttelte mehrfach

[40]) Am. Soc. 46, 232 (1924).

mit Sodalösung und Wasser durch. Den Ätherrückstand destillierte man im Vakuum im Wasserstoffstrom. Das Pyrazolin ging als schwach gelb gefärbtes Öl bei 164° unter 18 mm Druck über und erstarrte in der Vorlage nach einiger Zeit zu strahlenförmig angeordneten Nadeln, die durch Abpressen auf Ton fast farblos wurden und dann bei 44—45° unter Aufschäumen schmolzen. Ausbeute: 7,7 g (28% der Theorie). Im Kolben blieben 14 g nicht flüchtige, harzige Zersetzungsprodukte zurück. In Schwefelsäure (1:1) entfärbt die Base Permanganat unter Stickstoffentwicklung. Während das Pyrazolin an der Luft schon nach etwa 20 Minuten vollkommen zersetzt ist, hält es sich unter Kohlensäure eingeschmolzen einige Tage.

0,1079 g Subst.: 17,9 ccm N (14°, 747 mm).
$C_9H_{10}N_2$. Ber.: N 19,2. Gef.: N 19,1.

Das Pikrat fällt aus ätherischer Lösung sofort aus. Es schmilzt roh bei 139—141°, nach dreimaliger Kristallisation aus Alkohol bei 142—143°. Mit dem Isomeren gemischt gibt es eine starke Depression.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessig sowie in Salzsäure auf das 3-Phenyl-pyrazolin bildete sich stets das 1-Nitroso-3-phenyl-pyrazolin vom Schmelzpunkt 152,5—153,5° (Freudenberg 150°).

Versuche, die Struktur des 5-Phenyl-pyrazolins zu beweisen.

1. Zimtaldehyd-hydrazon-carbonsäure-äthylester.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5.$$

1,3 g Zimtaldehyd, in Eisessig gelöst, versetzte man mit 1,2 g Natriumacetat und darauf mit einer Lösung von 1,1 g salzsaurem Hydrazincarbonsäureäthylester. Die Lösung färbte sich schwach gelb, und nach 2 Minuten schied sich ein weißer Kristallbrei ab. Nach Zusatz von Wasser fielen aus dem Filtrat noch geringe Mengen Ester aus. Die Ausbeute betrug 2 g. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert der Ester in filzigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 196°. Er ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

0,0969 g Subst.: 11,15 ccm N (16°, 743 mm).
$C_{12}H_{14}N_2O_2$. Ber.: N 12,9. Gef.: N 13,0.

Kochen mit Eisessig verändert den Ester nicht. Alkoholische Salzsäure spaltet ihn in Zimtaldehyd und Hydrazincarbonsäureester. Durch 24 stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge konnte man keine Verseifung erzielen. Nach 1½ tägigem Erhitzen von 4 g Ester mit 2 Mol alkoholischer Kalilauge in der Bombe erhielt man zwar keinen Ester

mehr zurück, konnte aber auch aus dem größtenteils harzigen Reaktionsprodukt keinen Körper von Pyrazolincharakter isolieren.

2. Zimtaldehyd-formylhydrazon.

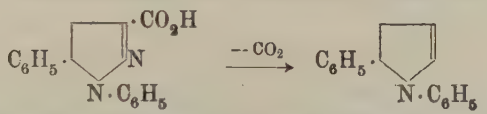
$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = N \cdot NH \cdot CHO .$$

3 g Formylhydrazin[41]) und 6,6 g Zimtaldehyd erwärmte man in ätherischer Lösung 5 Minuten auf dem Wasserbade, worauf sich ein gelbes, kristallines Produkt abschied, das bei 128—136° schmolz. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 155—156°. Die Ausbeute war quantitativ. Das Hydrazon ist außer in Aceton und Chloroform in allen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser schwer löslich.

0,0985 g Subst.: 14,4 ccm N (20°, 741 mm).
$C_{10}H_{10}ON_2$. Ber.: N 16,1. Gef.: N 16,2.

Durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in den verschiedensten Konzentrationen wird das Hydrazon in der Kälte nicht verändert, bei Siedetemperatur dagegen in die Komponenten zerlegt.

3. 1,5-Diphenyl-pyrazolin-3-carbonsäure.



Durch 2stündiges Kochen in Eisessig erhielt man aus dem von Erlenmeyer jun.[42]) beschriebenen Phenylhydrazon der Benzalbrenztraubensäure (Schmelzpunkt 158°) die Pyrazolincarbonsäure, die roh bei 191—192° nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 192—193° schmolz (unter CO_2-Abspaltung). Derbe, schwach gelbliche Nadeln, die sich schwer in Wasser, Benzin, Äther und Chloroform lösen, ziemlich leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Alkali. Permanganat färbt die Lösung in Schwefelsäure (1:1) kurze Zeit tiefblau.

0,1166 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 744 mm).
$C_{16}H_{14}O_2N_2$. Ber.: N 10,5. Gef.: N 10,7.

1 g Säure erhitzte man im Vakuum über ihren Schmelzpunkt so lange, bis die CO_2-Entwicklung beendet war, und destillierte den Rückstand, der als gelbliches Öl bei 202—204° unter 13 mm Druck überging.

---

[41]) J. pr. [2] **51**, 180 (1895).
[42]) B. **36**, 2527 (1903).

Das sofort erstarrte Destillat schmolz aus Alkohol umkristallisiert bei 137—138° und wurde durch Mischprobe mit einem nach der Vorschrift von H. Laubmann[43]) hergestellten Vergleichspräparat als 1,5-Diphenyl-pyrazolin identifiziert.

Benzalbrenztraubensäure + Hydrazinhydrat.

a) In alkoholischer Lösung.

2 g Benzalbrenztraubensäure in konzentriert alkoholischer Lösung versetzte man tropfenweise unter Kühlung mit 0,65 g 87%igem Hydrazinhydrat. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man auf Zusatz von Wasser ein rötlichgelbes Öl, das nach dem Aufnehmen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure fest wurde. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 67—70°. Der Körper ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Benzin, ließ sich aber nicht durch Kristallisation reinigen, sondern nur durch Umfällen aus Alkali. Der Schmelzpunkt lag dann bei 69—73°. Ausbeute: 1,5 g. Die Analyse stimmt auf das Ketazin der Benzal-brenztraubensäure.

0,0744 g Subst.: 4,95 ccm N (19°, 751 mm).
$C_{20}H_{16}O_4N_2$. Ber.: N 8,0. Gef.: N 7,5.

b) In wäßriger Lösung.

2,2 g Natriumsalz der Benzalbrenztraubensäure löste man unter Schütteln in 30 ccm kaltem Wasser, filtrierte und fügte 0,61 g Hydrazinhydrat (90%) hinzu. Nach einstündigem Stehen schied sich auf Zusatz von Säure ein zähes Öl ab, aus dem man durch Verreiben mit Methylalkohol gelbe, glänzende Blättchen isolierte, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 93° schmolzen. Durch Analyse und Mischschmelzpunkt wurden sie als Benzalazin identifiziert.

Aus der sauren, wäßrigen Mutterlauge kristallisierte bei einem Versuch nach etwa 1 Stunde ein weißer Körper in glänzenden Schuppen aus, der alle Eigenschaften der erwarteten Pyrazolincarbonsäure aufwies. Er entfärbt unter Stickstoffentwicklung Permanganat und schmolz unter CO_2-Abspaltung bei 128°. Die Ausbeute betrug 0,15 g.

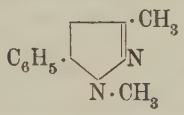
0,0926 g Subst.: 12,25 ccm N (18°, 739 mm).
$C_{10}H_{10}O_2N_2$. Ber.: N 14,8. Gef.: N 14,7.

Leider gelang es nicht, diesen Körper wiederzuerhalten, trotz genauester Einhaltung der hier beschriebenen Versuchsbedingungen.

[43]) B. **21**, 1213 (1888).

b) N-Substitutionsprodukte.

1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin.



1. Durch Methylierung des 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolins.

α) Ohne Lösungsmittel bei tiefer Temperatur.

2 g Pyrazolin, das durch eine Kältemischung stark abgekühlt war, versetzte man tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten, molekularen Menge Jodmethyl. Es trat allmählich Selbsterwärmung ein und das Reaktionsprodukt, die Anlagerungsverbindung an das Pyrazolin, erstarrte zu einer harten, glasigen Masse. Nach dem Verreiben mit verdünnter Natronlauge filtrierte man von den geringen Mengen quartären Salzes, die sich gebildet hatten, ab, nahm in Äther auf, trocknete, verdampfte den Äther und rektifizierte im Vakuum. Die Ausbeute betrug 0,9 g = 41% der Theorie. Der Siedepunkt lag bei 130° unter 13 mm Druck.

β) Im Bombenrohr ohne Lösungsmittel.

3 g Pyrazolin wurden im Rohr mit 3,12 g Jodmethyl (1,1 Mol) einen Tag lang in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach dem Herauslösen des Rohrinhaltes mit Salzsäure und Abfiltrieren von dem in geringen Mengen entstandenen quartären Salz machte man mit Natronlauge alkalisch, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und dampfte ein. Der Rückstand ging im Vakuum bei 129° unter 14 mm Druck über. Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

Das Pikrat, das in ätherischer Lösung aus den Komponenten sofort gebildet wurde, schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 129—130°. Es besteht aus kleinen, gelben Nädelchen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des aus Benzalaceton und Methylhydrazin hergestellten Pyrazolins lag bei 129—130°, mit dem entsprechenden Pyrazolpikrat bei etwa 108°. Zur optischen Untersuchung wurde die aus dem Pikrat regenerierte Base verwandt.

γ) Unter Quecksilberverschluß mit Natrium.

3 g Pyrazolin kochte man mit 4,26 g Jodmethyl (1½ Mol) in einer Lösung von 1 Mol Natrium in absolutem Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde

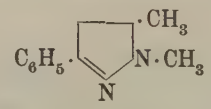
der Rückstand wie bei Methylierung β) aufgearbeitet. Siedepunkt: $_{14}$ 128,5—129,3°.

Um festzustellen, ob sich ein isomeres Methylderivat gebildet hatte, das sich wegen der geringen Siedepunktsdifferenz durch fraktionierte Destillation schwer von dem Hauptprodukt trennen ließ, änderte man bei der zweiten Methylierung die Aufarbeitung in der Weise, daß das Reaktionsprodukt vor der Vakuumdestillation in das Pikrat übergeführt wurde. Dieses zeigte sofort den Schmelzpunkt 125—126°, der durch einmalige Kristallisation auf 128° stieg. Aus der Mutterlauge gewann man noch kleine Mengen eines Pikrates, das sich durch Mischprobe ebenfalls als das Salz des 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolins erwies. Ein Pikrat (154°) konnte nicht gefunden werden.

2. Aus Benzalaceton und Methylhydrazin.

Das als Vergleichspräparat dienende Pyrazolin stellte man nach der Vorschrift von v. Auwers und Kreuder[44]) dar. Die Angaben dieser Autoren konnten in allem bestätigt werden. Der Siedepunkt sowie Pikratschmelzpunkt stimmt mit dem des Methylierungsproduktes überein.

1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolin.



1. Methylierung des 3-Phenyl-5-methyl-pyrazolins.

Die Methylierung wurde in der gleichen Weise wie bei dem Isomeren nach Methode β) im Rohr ausgeführt. Das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolin destillierte unter 13 mm Druck bei 145—146° als schwach gelb gefärbtes Öl über. Die Ausbeute betrug 53% der Theorie. An der Luft zersetzt es sich langsam unter Rotfärbung.

0,1014 g Subst.: 14,15 ccm N (15°, 743 mm).
$C_{11}H_{14}N_2$. Ber.: N 16,1. Gef.: N 15,9.

Sein Pikrat fällt aus ätherischer Lösung sofort aus. Aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert, schmilzt es bei 154°. Feine, goldgelbe Nädelchen; schwer löslich in Äther, leicht in Methylalkohol. Mit dem Pikrat des aus α-Propenyl-phenyl-keton hergestellten Dimethyl-phenyl-pyrazolins gibt es keine Depression.

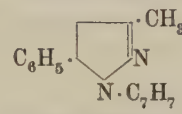
---

[44]) B. **58**, 1974 (1925).

2. Aus α-Propenyl-phenyl-keton und Methylhydrazin.

2,92 g Keton löste man in wenig Äther und fügte 0,92 g freies Methylhydrazin hinzu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und Verdampfen des Äthers destillierte man im Vakuum. Siedepunkt: $_{14}$ 148—149°; $_{20}$ 155°. Ausbeute: 76% der Theorie. Das Pikrat schmolz bei 154°.

1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin.



1. Die Benzylierung des 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolins

führte man mit Benzylchlorid und Natriumalkoholat der Methylierung γ entsprechend aus. Das 1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin, ein gelb gefärbtes Öl, siedete unter 11 mm Druck zunächst bei 200—204° und bei einer zweiten Destillation bei 202—203°. Es ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. In flüssiger Luft erstarrte es zwar zu strahligen Kristallaggregaten, die jedoch bei Zimmertemperatur sofort schmolzen. Ausbeute: 42% der Theorie.

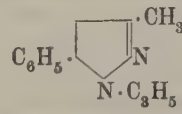
0,1401 g Subst.: 14,0 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{17}H_{18}N_2$. Ber.: N 11,2. Gef.: N 11,4.

2. Aus Benzalaceton und Benzylhydrazin.

Eine alkoholische Lösung von 3 g Benzalaceton und 3 g salzsaurem Benzylhydrazin versetzte man allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,76 g Ätznatron. Nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade destillierte man den Alkohol ab, fügte Wasser bis zur Lösung des Natriumchlorids hinzu und nahm das ausgeschiedene Öl mit Äther auf. Zur Trennung von überschüssigem Benzalaceton entzog man das Pyrazolin dem Äther mit konzentrierter Salzsäure, machte alkalisch, nahm in Äther auf, trocknete, dampfte ein und destillierte im Vakuum. Siedepunkt: $_{11}$ 202—203°. Die Eigenschaften stimmten mit denen des Benzylierungsproduktes überein. Ein festes Derivat ließ sich nicht herstellen. Gasförmige Salzsäure fällte ein öliges Chlorhydrat.

1-Allyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin.

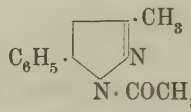


Das in der üblichen Weise hergestellte 1-Allyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin (aus Allylbromid und 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin mit Na-

triumalkoholat) siedete unter 16 mm Druck bei 154°. Ein festes Derivat zu erhalten, war nicht möglich. Da sich das Pyrazolin an der Luft stark zersetzt, konnten nur annähernd stimmende Analysenwerte erzielt werden. Salzsäure fällt ein öliges Chlorhydrat.

0,1161 g Subst.: 0,3260 g CO_2, 0,0833 g H_2O.
$C_{13}H_{16}N_2$. Ber.: C 77,9; H 8,1. Gef.: C 76,6; H 8,0.

1-Acetyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin.

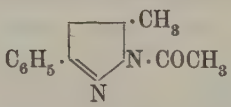


Zu 3 g Pyrazolin gab man tropfenweise unter sehr guter Kühlung 2,94 g (2 Mol) Acetylchlorid und erwärmte dann so lange auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Nach Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids destillierte man im Vakuum, wobei das Acetylpyrazolin als gelbliches Öl bei 184° unter 13 mm überging und langsam fest wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (Siedepunkt 70—80°) schmolz der Körper bei 76°. Ausbeute: 76% der Theorie.

0,1162 g Subst.: 14,5 ccm N (19°, 742 mm).
$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber.: N 13,9. Gef.: N 13,9.

Die Verseifung der Acetylgruppe läßt sich nur durch mehrstündiges (2½ Stunden) Kochen mit alkoholischem Alkali erreichen. Durch Einleiten von Salzsäure in die benzolische Lösung wird das Produkt weder bei Zimmertemperatur noch in der Siedehitze angegriffen.

1-Acetyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazolin.



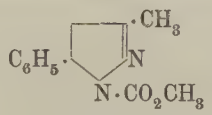
Die Acetylierung wurde in der gleichen Weise wie bei dem Isomeren vorgenommen. Das Reaktionsprodukt, ein zähes, gelbes Öl, siedete bei 181° unter 11 mm Druck. Da es zunächst ölig blieb, brachte man es durch Verreiben mit Petroläther zum Erstarren. Der Schmelzpunkt lag nach dreimaliger Kristallisation aus Benzin (Siedepunkt 50—60°) bei 62—63°, der Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren bei 43°. Das Produkt ist außer in Benzin in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,0988 g Subst.: 12,4 ccm N (16°, 742 mm).
$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber.: N 13,9. Gef.: N 14,2.

Durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung des Acetylpyrazolins erhält man das salzsaure 1-Acetyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazolin als weißes, kristallines Pulver, das sich an der Luft unter Wasseranziehung sofort zersetzt. Schmelzpunkt: 89—91°. Auf Grund dieser Eigenschaft konnte man bei der Acetylierung des 3-Methyl-5-phenylpyrazolins bequem feststellen, daß kein Isomeres entstanden war. Die Verseifung des Acetylpyrazolins verlief analog der des Isomeren.

0,1679 g Subst.: 7,15 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_{12}H_{15}N_2OCl$. Ber.: Cl 14,9. Gef.: Cl 15,1.

3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester.



a) In Pyridin.

In eine Lösung von 2 g Pyrazolin in Pyridin tropfte man langsam unter sehr guter Kühlung 1,9 g (1½ Mol.) Chlorameisensäuremethylester. Bei jedem einfallenden Tropfen trat lebhafte Reaktion ein. Nach 1 Stunde goß man die Lösung in überschüssige, eiskalte verdünnte Schwefelsäure, wobei sich ein schwach gelb gefärbtes Öl abschied, das durch Kratzen und Abkühlen zur Kristallisation gebracht wurde. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 123—127°, nach mehrmaliger Kristallisation aus Benzin (Siedepunkt 70—80°) bei 133—134°. Aus diesem Mittel kristallisiert der Ester in Büscheln derber Nadeln, die sich leicht in Methylalkohol, Äther und Benzol lösen, schwer dagegen in Benzin und Äthylalkohol. Die Ausbeute betrug 91% der Theorie.

0,1072 g Subst.: 0,2600 g CO_2, 0,0615 g H_2O.
0,1123 g Subst.: 13,0 ccm N (18°, 743 mm).
$C_{12}H_{14}O_2N_2$. Ber.: C 66,2; H 6,5; N 12,9.
Gef.: C 66,0; H 6,4; N 13,0.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt beginnt der Ester bei ungefähr 245° CO_2 abzuspalten. Leitete man Salzsäure in die ätherische Lösung, so war keine Veränderung zu beobachten, und beim Eindunsten erhielt man das Ausgangsmaterial zurück. Um die Beständigkeit zu prüfen, erhitzte man 2 Stunden auf 200°. Das Produkt zeigte

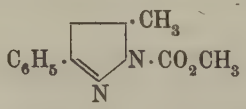
darauf den alten Schmelzpunkt. Auch durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder einem Eisessigsalzsäuregemisch konnte man keine Umlagerung erzielen.

Verseifenden Agenzien gegenüber ist der Carbonester bei Zimmertemperatur völlig indifferent. Erhitzt man ihn jedoch mit alkoholischer Kalilauge auf 50—60°, so ist die Verseifung nach 6 Stunden vollständig. Nach dem Verdampfen des Alkohols im Vakuum bleibt das Natriumsalz der Carbonsäure als weißliche Gallerte zurück, die nach dem Ansäuern Kohlendioxyd abspaltet und das Ausgangspyrazolin mit dem Pikrat vom Schmelzpunkt 142—143° in 72%iger Ausbeute zurückliefert.

b) Ohne Lösungsmittel.

Zu 12,8 g stark gekühltem Pyrazolin ließ man langsam 2 Mol Chlorameisensäureester (15 g) zutropfen. Bei jedem einfallenden Tropfen trat lebhafte Reaktion ein. Nach 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war keine Salzsäureentwicklung mehr zu beobachten. Man destillierte den überschüssigen Ester ab und verrieb den zähen, öligen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Produkt fest wurde. Es schmolz zwischen 55° und 77°. Durch Auskochen mit Benzin vom Siedepunkt 70—80° erhielt man als Rückstand den bei 133—134° schmelzenden 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester, während aus dem Filtrat nach dem Einengen der isomere Ester vom Schmelzpunkt 76—77° in feinen Nadeln auskristallisierte. Die Ausbeute betrug je 6 g von jedem Isomeren.

3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester.

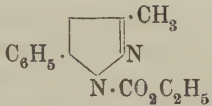


Durch Behandeln von 3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin mit Chlorkohlensäureester in der üblichen Weise ohne Lösungsmittel erhielt man ein zähes Öl, das durch Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure fest wurde und dann bei 69—73° schmolz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin (Siedepunkt 60—70°) schmolz der Ester bei 76—77° und gab mit dem durch Veresterung des Isomeren entstandenen Körper vom Schmelzpunkt 76—77° keine Depression. Von dem höher schmelzenden Isomeren unterscheidet sich das Produkt durch seine bessere Löslichkeit in Benzin und Alkohol, sowie durch die größere Feinheit der Kristallnädelchen. Alle übrigen Eigenschaften hat der Ester mit dem Isomeren gemeinsam. Ausbeute: 94% der Theorie. Bei der Ver-

seifung erhält man, entsprechend dem Reaktionsverlauf bei dem Isomeren, das Ausgangspyrazolin zurück.

0,1046 g Subst.: 0,2522 g CO_2, 0,0589 g H_2O.
0,1051 g Subst.: 11,9 ccm N (15° 740 mm).
$C_{12}H_{14}O_2N_2$. Ber.: C 66,0; H 6,5; N 12,9.
Gef.: C 65,8; H 6,3; N 12,8.

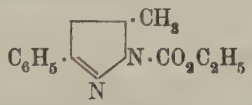
3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester.



Aus 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin erhielt man durch Behandeln mit Chlorkohlensäureäthylester in Pyridin in der üblichen Weise ein zunächst öliges Produkt, das sich durch Kratzen und Abkühlen zum Erstarren bringen ließ. Das Rohprodukt schmolz bei 64—73°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin (Siedepunkt 70—80°) lag der Schmelzpunkt konstant bei 88—89°. Der Ester bildet feine, weiße Nadeln, die bei ungefähr 270° Kohlendioxyd abspalten. Im übrigen decken sich die Eigenschaften mit denen des Methylesters.

0,0998 g Subst.: 10,8 ccm N (17°, 741 mm).
$C_{13}H_{16}O_2N_2$. Ber.: N 12,1. Gef.: N 12,2.

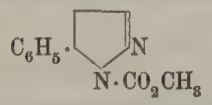
3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester.



Der aus 3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin durch Kondensation in Pyridin dargestellte Ester schmolz roh bei 33—36°, nach mehrfacher Kristallisation aus Petroläther (Siedepunkt 30—50°) bei 51,5°—53°. Die Kristallform sowie Löslichkeitsverhältnisse entsprechen dem Methylester.

0,0791 g Subst.: 8,75 ccm N (18°, 742 mm).
$C_{13}H_{16}O_2N_2$. Ber.: N 12,1. Gef.: N 12,4.

5-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester.



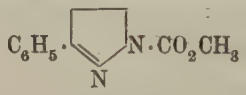
Durch Umsetzung von 5-Phenyl-pyrazolin mit Chlorameisensäureester in Pyridin erhielt man in quantitativer Ausbeute als einheitliches

Reaktionsprodukt einen Ester vom Schmelzpunkt 88—89°. Aus Benzin (Siedepunkt 60—70°) kristallisiert er in büschelförmig angeordneten feinen Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Benzol und Aceton lösen, schwer dagegen in Äther, Petroläther und Benzin.

0,0786 g Subst.: 9,8 ccm N (19°, 732 mm).
$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber.: N 13,7. Gef.: N 13,7.

Bei der Einwirkung des Chlorameisensäureesters (2 Mol) auf 5-Phenyl-pyrazolin ohne Lösungsmittel entstand ein Gemisch zweier isomerer Ester, deren Trennung und Reinigung auf folgende Weise gelang: Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chlorameisensäureesters kochte man den öligen Rückstand mehrfach mit Benzin (Siedepunkt 60—70°) aus und ließ aus den vereinigten Benzinlösungen das Gemisch beider Ester auskristallisieren. Dieses Mischprodukt schmolz zwischen 60° und 108°. Löste man es in heißem Alkohol, so kristallisierte beim Erkalten der rein 3-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester vom Schmelzpunkt 123—124° aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewann man den isomeren Ester, der dann aus Benzin umkristallisiert wurde.

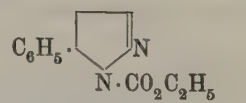
3-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester.



3-Phenyl-pyrazolin reagierte heftig mit Chlorameisensäureester (2 Mol) unter Bildung eines Esters vom Schmelzpunkt 123—124°. Die Ausbeute betrug 96% der Theorie. Der Ester löst sich im Gegensatz zu dem Isomeren schwer in kaltem Alkohol, worauf die oben beschriebene Trennungsmethode beruht. Außerdem unterscheidet er sich von dem Isomeren dadurch, daß er in verhältnismäßig derben Nadeln kristallisiert.

0,0997 g Subst.: 12,3 ccm N (19°, 745 mm).
$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber.: N 13,7. Gef.: N 13,8.

5-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester.

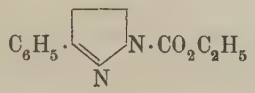


Der Ester wurde in Pyridinlösung in der gewohnten Weise hergestellt. Aus Benzin (Siedepunkt 50—60°) umkristallisiert, schmolz

er bei 67—68°. Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren: 48—49°. Ausbeute: 85% der Theorie. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Benzin.

0,1124 g Subst.: 13,0 ccm N (16°, 740 mm).
$C_{12}H_{14}O_2N_2$. Ber.: N 12,9. Gef.: N 13,1.

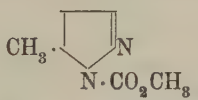
3-Phenyl-pyrazolin-1-carbonsäureäthylester.



Das durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf 3-Phenyl-pyrazolin in guter Ausbeute erhaltene Produkt schmolz nach mehrfacher Kristallisation aus Benzin (Siedepunkt 60—70°) bei 72°. Kristallform und Löslichkeit sind wie die des Isomeren.

0,0920 g Subst.: 10,6 ccm N (17°, 740 mm).
$C_{12}H_{14}O_2N_2$. Ber.: N 12,9. Gef.: N 12,9.

5-Methyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester.



Beim Eintropfen von 6,76 g Chlorameisensäuremethylester in 3 g 5-Methyl-pyrazolin unter guter Kühlung trat eine lebhafte Reaktion ein. Nach beendigtem Eintragen kochte man, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wurde (etwa 2 Stunden), verdampfte den überschüssigen Ester und destillierte den Rückstand im Vakuum. Der 5-Methyl-pyrazolin-1-carbonsäuremethylester ging bei 126—127° unter 14 mm Druck als fast farbloses Öl über. Ein isomerer Ester konnte nicht gefunden werden.

0,1104 g Subst.: 19,05 ccm N (16°, 755 mm).
$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber.: N 19,7. Gef.: N 19,9.

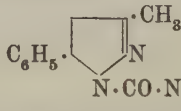
Als man die Kondensation in Äther in Gegenwart von 1 Mol Pyridin ausführte, bildete sich der gleiche Ester, was sich allerdings nur am Siedepunkt erkennen ließ.

Pyrazolin-N-carbonamide.

Die Darstellung der Carbonamide geschah bei fast allen Pyrazolinen folgendermaßen: Man fällte das Pyrazolin in absolut äthe-

rischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas als Chlorhydrat, filtrierte ab oder goß, wenn das Salz ölig geworden war, den Äther ab. In die kalte Eisessiglösung des salzsauren Salzes trug man dann in kleinen Anteilen die berechnete Menge Kaliumcyanat ein. Die Reaktion setzte daraufhin in den meisten Fällen unter schwacher Erwärmung sofort ein. Nachdem der Rest zugegeben war, ließ man etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und goß dann das Reaktionsgemisch in viel Wasser, wobei die Carbonamide der phenylsubstituierten Pyrazoline sich sofort ölig ausschieden und nach einiger Zeit fest wurden. Die wasserlöslichen Carbonamide der alkylierten Pyrazoline gewann man durch Eindampfen der schwach essigsauren Reaktionslösung und Extraktion des Salzrückstandes mit absolutem Alkohol. Die Ausbeute betrug zwischen 50 und 70% der Theorie.

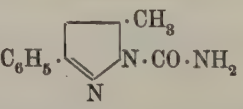
3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin-1-carbonamid.



Aus 4,8 g Pyrazolin und 2,43 g Kaliumcyanat erhielt man 3,8 g (62% der Theorie) Carbonamid, das roh bei 165—167°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 167—167,5° schmolz. Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren: 140—143°. Weiße, schillernde Blättchen, schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln außer Aceton. Durch einstündiges Kochen in Benzol oder Eisessig änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

0,1141 g Subst.: 20,8 ccm N (17°, 745 mm).
$C_{11}H_{13}N_3O$. Ber.: N 20,7. Gef.: N 20,6.

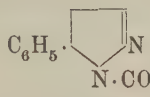
3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonamid.



Das 3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin-1-carbonamid kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen, die bei 161,5—162,5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, schwer in Petroläther, Äther und Benzol. Durch Erhitzen mit Benzol oder Eisessig ließ sich keine Umlagerung erzielen.

0,0934 g Subst.: 17,35 ccm N (18°, 745 mm).
$C_{11}H_{13}N_3O$. Ber.: N 20,7. Gef.: N 20,9.

5-Phenyl-pyrazolin-1-carbonamid.



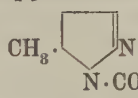
Das aus 5-Phenyl-pyrazolin in der üblichen Weise hergestellte Carbonamid schmolz roh bei 168—175°, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 182—183°. Flache, derbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Äther, Aceton und Petroläther, leicht in Chloroform. Nach einstündigem Kochen in Benzol, Xylol oder Eisessig erhielt man das Produkt unverändert zurück.

0,1226 g Subst.: 24,6 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber.: N 22,2. Gef.: N 22,1.

Bei den Versuchen, das isomere Carbonamid zu gewinnen, erhielt man stets schmierige Produkte, aus denen sich kein einheitliches, kristallisiertes Produkt isolieren ließ.

5-Methyl-pyrazolin-1-carbonamid.

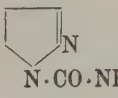


Diese Verbindung gewann man durch Eindampfen des wie gewöhnlich hergestellten essigsauren Reaktionsgemisches und mehrmaliges Auskochen des Salzrückstandes mit absolutem Alkohol. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhaltene Produkt schmolz aus Benzol umkristallisiert bei 167—168°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Crotonaldehyd-semicarbazon (198°) lag bei 147—149°. Weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, mäßig in Benzol und schwer in Petroläther und Benzin. Das Crotonaldehyd-semicarbazon ist im Gegensatz hierzu schwer löslich in Wasser, aus dem es sich sogar umkristallisieren läßt.

0,0404 g Subst.: 11,8 ccm N (17°, 745 mm).

$C_5H_9ON_3$. Ber.: N 33,1. Gef.: N 33,0.

Pyrazolin-1-carbonamid.



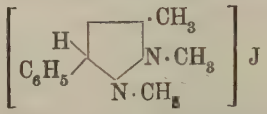
Das Pyrazolin-1-carbonamid, das analog wie das 5-Methylderivat gewonnen wurde, schmolz roh bei 155—158°, nach mehrmaliger Um-

kristallisation aus Aceton bei 158—159°. Es bildet flache, weiße Nadeln, die sich schwer in Benzin und Petroläther, mäßig in Benzol und Aceton und leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol lösen.

0,0544 g Subst.: 17,6 ccm N (16°, 755 mm).
$C_4H_7ON_3$. Ber.: N 37,2. Gef.: N 37,3.

c) Darstellung und Spaltung der quartären Salze.

Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolins.

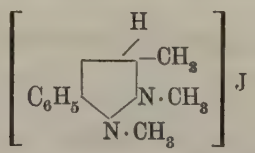


Durch Erhitzen von 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin im Einschlußrohr erhielt man nach 8 Stunden das quartäre Salz als weiße Kristallmasse, die, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 216 bis 216,5° unter Zersetzung schmolz. Es bildet flache Prismen, die in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0,0996 g Subst.: 3,15 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_{12}H_{17}N_2J$. Ber.: J 40,2. Gef.: J 40,1.

Die Spaltung des Jodmethylates wurde in der Weise durchgeführt, daß man das Salz im Paraffinbad in einem Kölbchen mit hochgestelltem Abflußrohr im Vakuum über seinen Schmelzpunkt erhitzte und nach Entfernung des Jodmethyls den Rückstand überdestillierte. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit der berechneten Menge Pikrinsäure gefällt. Der Schmelzpunkt des Pikrates lag sofort bei 129° bis 130°, der Mischschmelzpunkt mit dem 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolinpikrat ebenfalls. In dem Filtrat konnte kein isomeres Pikrat gefunden werden. Die Ausbeute betrug 92% der Theorie.

Jodmethylat des 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolins.



Das in der oben beschriebenen Weise hergestellte Jodmethylat schmolz nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 215 bis

216° unter Zersetzung. Es ist schwer löslich in Äther, mäßig in absolutem Alkohol. Der Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren liegt bei etwa 188—192°.

0,1416 g Subst.: 0,1057 g AgJ.
$C_{12}H_{17}N_2J$. Ber.: J 40,2. Gef.: J 40,4.

Die Spaltung lieferte in guter Ausbeute das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolin zurück. Ein Isomeres konnte nicht gefunden werden.

Versuch zur Darstellung des Jodmethylates des 1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolins.

Erhitzte man äquimolekulare Mengen von diesem Pyrazolin (1,65 g) und Jodmethyl (0,94 g) 3 Tage im Rohr auf 100°, so erhielt man einen kristallinen Körper, der nach zweimaliger Kristallisation aus absolutem Alkohol bei 210—212° schmolz. Außerdem gewann man einen Teil des Ausgangsmaterials zurück. Durch Mischschmelzpunkt und Analyse wurde das Salz als Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolins identifiziert. Der Benzylrest war also durch Methyl verdrängt worden.

0,0818 g Subst.: 2,58 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_{12}H_{17}N_2J$. Ber.: J 40,2. Gef.: J 40,0.

Versuch zur Darstellung des Jodbenzylates des 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolins.

Aus 1,2 g Pyrazolin und 1,5 g Benzyljodid bildete sich bei dreitägigem Erhitzen im Rohr auf 100° ein zähes, bräunliches Öl, das sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und Verdampfen desselben blieb ein zähes, schmieriges Öl zurück, das keinerlei Eigenschaften eines quartären Salzes besaß.

d) Oxydationsversuche.

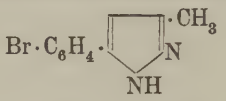
1. Oxydation von 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin.

a) Durch Brom.

Zu einer Lösung von 3,75 g Pyrazolin in 90 g Chloroform ließ man langsam unter sehr guter Kühlung 4 g Brom in Chloroform (30 g) gelöst zutropfen. Es trat schwache Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Absaugen des Chloroforms im trockenen Luftstrom erhielt

man einen kristallinen Rückstand, ein bromwasserstoffsaures Salz, das roh bei 185—187° und nach dem Umfällen aus absolutem Alkohol mit wasserfreiem Äther bei 195—197° unter Zersetzung schmolz. Aus diesem Salz schied man mit Natronlauge die Base als Öl ab, nahm in Äther auf, verdampfte diesen und brachte den öligen Rückstand durch Verreiben mit Methylalkohol zum Erstarren. Aus Benzin (Siedepunkt 80—90°) umkristallisiert, schmolz die Base bei 97—98°. Die Pyrazolinreaktion mit Permanganat verlief negativ, die Beilsteinprobe positiv. Also war ein bromhaltiges Pyrazol entstanden. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Sjollema[45]) hergestellten 3,5-Methylphenyl-4-brom-pyrazol vom Schmelzpunkt 93° lag bei 95°—97°.

3,5-Methyl-p-brom-phenyl-pyrazol.



Das benötigte p-Brom-benzoyl-aceton wurde aus 30 g p-Bromacetophenon, 33 g Essigester und 3,47 g Natriumdraht nach der Vorschrift von Claisen[46]) für Benzoylaceton hergestellt. Das Keton, das aus Alkohol in weißen, feinen Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 93°. Schwer löslich in Äthylalkohol, mäßig in Methylalkohol, sehr leicht löslich in Aceton.

0,1122 g Subst.: 0,0869 g AgBr.
$C_{10}H_9O_2Br$. Ber.: Br 33,2. Gef.: Br 33,0.

Zur Darstellung des Pyrazols versetzte man eine Aufschlemmung von 4 g Keton in wenig Methylalkohol mit 1 g 87%igem Hydrazinhydrat. Das Gemisch erwärmte sich schwach und alles Keton ging in Lösung. Nach einstündigem Kochen kristallisierte aus der erkalteten Lösung das Pyrazol in weißen Nadeln aus. Aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz das Produkt bei 152—153°. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Petroläther.

0,1182 g Subst.: 0,0934 g AgBr.
$C_{10}H_9N_2Br$. Ber.: Br 33,7. Gef.: Br 33,6.

β) Durch Quecksilberoxyd.

Die Lösung von 3,75 g Pyrazolin kochte man so lange mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in großem Überschuß (27 g), bis eine Probe

[45]) A. **279**, 248 (1894).
[46]) A. **291**, 51 (1896).

Permanganat nicht mehr entfärbte. Nach dem Abfiltrieren destillierte man im Vakuum und erhielt ein Öl, das unter 13 mm Druck bei 190° siedete. Durch Aufnehmen in Säure und Wiederfällen mit Alkali verwandelte es sich in eine schwammige, kristalline Masse. Nach mehrfacher Kristallisation aus Benzin vom Siedepunkt 80—90° schmolz das Pyrazol bei 127°. Durch Mischproben sowohl der Base wie ihres Pikrates vom Schmelzpunkt 159° wurde der Körper als 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol identifiziert. Die Ausbeute betrug nur 30% der Theorie. Um diese zu erhöhen, fällte man bei einer Wiederholung des Versuches das Pyrazol nach dem Filtrieren in der benzolischen Lösung sofort mit der berechneten Menge Pikrinsäure und erhielt so aus 6 g Pyrazolin 8,57 g Pikrat, was 3,5 g Pyrazol oder 59% der Theorie entspricht.

γ) Durch Mercuriacetat.

Eine Lösung von 3 g Pyrazolin in 1 Mol = 1,2 g Eisessig und 24 ccm Wasser versetzte man bei Zimmertemperatur mit einer schwach essigsauren Lösung von 12,7 g Mercuriacetat in Wasser. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich nach etwa 10 Minuten ein voluminöser, gelber Niederschlag ab. Mit Benzol ließ sich daraus 0,75 g 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol extrahieren, d. h. 25% der Theorie.

δ) Durch Bleisuperoxyd in Eisessig.

Mit dieser, unter 2*α* genau beschriebenen Methode ging die Oxydation so weit, daß wahrscheinlich durch Ringsprengung harzige Produkte gebildet wurden, die man nicht näher untersuchte.

2. Oxydation von 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin.

α) Durch Bleisuperoxyd in Eisessig.

Zu 1,5 g Pyrazolin in Eisessig gab man in Anteilen 2,5 g 80%iges Bleisuperoxyd. Dieses löste sich unter gelinder Selbsterwärmung fast vollständig auf. Hierauf fügte man noch einen kleinen Überschuß PbO_2 hinzu, filtrierte vom Ungelösten ab, fällte das Blei nach dem Verdünnen mit Wasser in der Hitze durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrierte und schied das gebildete Pyrazol mit Natronlauge als Öl ab. Die in Äther aufgenommene Base führte man in ihr Pikrat über, das bei 128° schmolz. Durch Mischprobe dieser Verbindung sowie des daraus zurückgewonnenen Pyrazols (Schmelzpunkt 21°) identifizierte man den Körper als 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol. Die Ausbeute betrug 78% der Theorie.

β) Durch Chromsäure in Eisessig.

Behandelte man die Eisessiglösung des Pyrazolins in derselben Weise wie bei 2 α mit Chromsäure, so trat ebenfalls Oxydation ein. Die Ausbeute an Pyrazolin war jedoch geringer, da von dem mit Lauge ausgefällten Chromhydroxyd Pyrazol hartnäckig festgehalten wurde. Sie betrug nur 56% der Theorie.

γ) Durch Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd.

Wenn man 1 g Pyrazolin in Äther mit Silberoxyd und Natriumsulfat nach Willstätter[47]) 4 Stunden auf der Maschine schüttelte, blieb die Base völlig unverändert. Ebenfalls war Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung völlig wirkungslos. Auch Ferrichlorid in Eisessig sowie Wasserstoffsuperoxyd in demselben Medium vermochten weder bei Zimmertemperatur noch bei der Siedetemperatur des Eisessigs das Pyrazolin zu oxydieren.

3. Oxydation des 1,3-Dimethyl-pyrazolins.

Das 1,3-Dimethyl-pyrazolin stellte man nach der Vorschrift von v. Auwers und Broche[48]) aus β-Keto-δ-butanol und Methylhydrazin her. Für die spektrochemische Untersuchung reinigte man die Base über ihr bei 132° schmelzendes Pikrat. Da die Rückgewinnung aus diesem Salz mit 2%iger Natronlauge oder verdünntem Ammoniak infolge der großen Wasserlöslichkeit mit großen Substanzverlusten verknüpft war, nahm man sie in folgender Weise vor: Das Pikrat wurde mit wenig konzentrierter Salzsäure 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die goldgelbe Farbe des Pikrates völlig in die blaßgelbe der Pikrinsäure übergegangen war. Nach dem Abfiltrieren wurde mit fester Pottasche und zum Schluß wenig konzentrierter Natronlauge vorsichtig alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen desselben ging das Pyrazolin im Wasserstoffstrom konstant bei 126° über.

Um die Konstitution des 1,3-Dimethyl-pyrazolins zu beweisen, stellte man die Base aus β-Chloräthylmethylketon[49]) folgendermaßen her: 1,07 g Keton in Eisessig wurde mit einer wäßrigen Lösung von 1,44 g Methylhydrazinsulfat und 2,72 g Natriumacetat versetzt. Nach

[47]) B. **37**, 4744 (1904).
[48]) B. **55**, 3908 (1922).
[49]) B. **59**, 606 (1926).

2 Stunden ließ man das Gemisch unter guter Kühlung in konzentrierte Natronlauge laufen und nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf. Aus dieser Lösung fiel auf Zugabe der berechneten Menge Pikrinsäure sofort das Pikrat des aus Ketobutanol und Methylhydrazin erhaltenen 1,3-Dimethyl-pyrazolins vom Schmelzpunkt 131,5—132,5° aus.

α) Durch Bleisuperoxyd in Eisessig.

Die in der üblichen Weise vorgenommene Oxydation lieferte aus 1 g Pyrazolin 0,74 g Pyrazol, das bei 136—138° siedete und mit der berechneten Menge Pikrinsäure 2,4 g Pikrat gab. Dieses schmolz sofort bei 132—134° und nach einmaliger Kristallisation aus Alkohol bei 136,5—137°; es gab mit dem nach v. Auwers u. Hollmann[50]) hergestellten Dimethylpyrazolpikrat (137°) keine Depression. Aus der ätherischen Mutterlauge erhielt man beim Verdampfen des Lösungsmittels noch geringe Mengen desselben Pikrates. Das von v. Auwers u. Broche bei dieser Oxydation (mit Brom) erhaltene 1,5-Dimethylpyrazolpikrat vom Schmelzpunkt 172° konnte in keinem Fall gefunden werden.

β) Durch Brom.

Die Oxydation wurde genau nach der Vorschrift von v. Auwers u. Broche (a. a. O.) durchgeführt. Bei der Destillation erhielt man aus 1 g Pyrazolin 0,75 g Öl, das teils bei 120—130°, teils bei 204 bis 206° siedete. Die niedrig siedende Fraktion, die die Pyrazolinreaktion mit Permanganat gab, wurde durch das Pikrat als 1,3-Dimethylpyrazolin, also Ausgangsmaterial, identifiziert. Die hochsiedende Fraktion bildete ein Pikrat, das, aus der Mutterlauge des Pikratgemisches durch Einengen gewonnen, roh bei 110—114° und nach einmaliger Kristallisation aus Alkohol bei 116° schmolz. Durch Mischschmelzpunkt wurde es als das Pikrat des 1,3-Dimethyl-4-brom-pyrazols identifiziert. Auch bei diesem Versuch fand man kein Pikrat vom Schmelzpunkt 172°.

4. Oxydation des 1,5-Dimethyl-pyrazolins.

Für die spektrochemische Untersuchung reinigte man das nach v. Auwers und Broche (a. a. O.) hergestellte Pyrazolin in derselben Weise über das Pikrat wie das Isomere. Der Siedepunkt lag dann im Wasserstoffstrom bei 122°.

---

[50]) Maire, Bl. [4] 3, 279 (1908).

α) Durch Bleisuperoxyd in Eisessig.

Die Oxydation des 1,5-Dimethyl-pyrazolins mit Bleisuperoxyd verlief erheblich energischer als die des Isomeren. Die Erwärmung war sehr stark und die Eisessiglösung färbte sich intensiv rot. Nach dem Aufarbeiten in der üblichen Weise erhielt man infolgedessen nur in geringer Ausbeute ein bei etwa 145—150° siedendes Öl, dessen Pikrat roh bei 156—160°, aus Alkohol umkristallisiert bei 168° schmolz. Die Identität mit dem 1,5-Dimethyl-pyrazolpikrat wurde durch Mischprobe festgestellt.

β) Durch Brom.

Auch bei Anwendung von Brom verlief die Reaktion den Angaben von v. Auwers und Broche (a. a. O.) entsprechend. Man erhielt geringe Mengen des bei 172° schmelzenden Pikrates und außerdem ein von diesen Autoren wahrscheinlich übersehenes Pikrat vom Schmelzpunkt 122°, dem ein bromhaltiges Pyrazol vom Schmelzpunkt 38—39° entsprach. Man identifizierte es als 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol. Die Ausbeute war sehr gering. Das zurückgebildete Pyrazolin war bei der Destillation verharzt. Bei Anwendung von 2 Molekülen Brom erhielt man, wie erwartet, nur das bromhaltige Produkt.

Versuche, die Konstitution des 1,5-Dimethyl-pyrazolins zu beweisen.

1. *β*-Chlorbutyraldehyd und Methylhydrazin.

Zu einer Lösung von 13,8 g *β*-Chlorbutyraldehyd[51]) in Äther gab man unter sehr guter Kühlung tropfenweise 6 g freies Methylhydrazin, in dem fünffachen Volumen Äther gelöst. Nach einstündigem Stehen saugte man den Äther im trockenen Luftstrom bei Zimmertemperatur ab. Das zurückbleibende Öl war sehr dünnflüssig und besaß nicht die Eigenschaften eines Hydrazons, sondern entfärbte Permanganat unter Stickstoffentwicklung. Es hatte sich also schon Salzsäure unter Pyrazolinbildung abgespalten. Das Produkt siedete zum größten Teil bei 124—132° und bildete ein Pikrat vom Schmelzpunkt 112—113°. Mischschmelzpunkt mit dem 1,5-Dimethyl-pyrazolinpikrat: 111—112°.

2. Methyl-benzoyl-hydrazin und Crotonaldehyd.

Zu einer nach Michaelis und Hadank[52]) hergestellten Lösung von asymmetrischem Methyl-benzoyl-hydrazin (aus 6 g Methyl-

[51]) B. **57**, 1280 (1924).
[52]) B. **41**, 3288 (1908).

hydrazin und 33,8 g Benzoesäureanhydrid) in schwach essigsaurem Wasser ließ man unter Eiskühlung eine schwach essigsaure Suspension von Crotonaldehyd in Wasser (9,15 g) langsam zutropfen. Es bildete sich sofort eine milchige Trübung, und nach wenigen Minuten schied sich ein zähes gelbliches Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Da man das Produkt wegen der Gefahr der Abspaltung des Benzoylrestes nicht destillieren konnte, reinigte man es in der Weise, daß man die ätherische Lösung mehrfach mit Soda zur Entfernung etwa vorhandener Benzoesäure und dann mit Wasser durchschüttelte. Nach dem Trocknen und vorsichtigen Absaugen des Äthers blieb dann das Hydrazon als schwach gelbes, zähes Öl zurück, das sich auf keine Weise zur Kristallisation bringen ließ. An der Luft färbte es sich langsam rot. Wegen der unvollkommenen Reinigungsmethode ließ der Analysenwert für Kohlenstoff zu wünschen übrig.

0,1296 g Subst.: 0,3354 g CO_2, 0,0822 g H_2O.
0,1073 g Subst.: 13,2 ccm N (16°, 748 mm).
$C_{12}H_{14}ON_2$. Ber.: C 71,2; H 7,0; N 13,9.
Gef.: C 70,6; H 7,1; N 14,0.

Durch eintägiges Kochen mit Eisessig unter Zusatz von Salzsäure konnte man kein Pyrazolin erhalten, sondern es bildeten sich hochsiedende Produkte, die keine Pyrazolineigenschaften besaßen und deshalb nicht näher untersucht wurden.

3. Hydrazin-carbonsäure-äthylester und Crotonaldehyd.

5 g Hydrazin-carbonsäure-äthylester löste man in trockenem Benzol und gab langsam 3,37 g Crotonaldehyd zu. Nach 5 Minuten trat Selbsterwärmung ein, und bald schied sich durch Kratzen eine kristalline weiße Substanz aus, deren Menge sich über Nacht vermehrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Benzolpetroläthergemisch schmolz der Ester bei 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzin, Benzol und kaltem Wasser.

0,1869 g Subst.: 28,75 ccm N (12°, 763 mm).
$C_7H_{12}O_2N_2$. Ber.: N 18,0. Gef.: N 18,2.

Die Verseifungsversuche, die wie bei dem entsprechenden Zimtaldehydderivat ausgeführt wurden, verliefen sämtlich ergebnislos. Einstündiges Kochen in Eisessig bewirkte auch keinerlei Veränderung.

4. Formylhydrazin und Crotonaldehyd.

7 g Crotonaldehyd in absolutem Äther versetzte man mit einer ätherischen Lösung von 6 g Formylhydrazin. Nach dem Verdunsten des

Lösungsmittels blieb ein weißes Produkt zurück, das, auf Ton abgepreßt, bei 88—90° schmolz. Aus Benzol umkristallisiert, schmolz es konstant bei 91—92°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, mäßig in Benzol und Benzin. Die Ausbeute betrug 5,2 g.

0,1005 g Subst.: 22,7 ccm N (21°, 741 mm).
$C_5H_8ON_2$. Ber.: N 25,0. Gef.: N 24,9.

Da das Hydrazon sehr leicht in seine Komponenten zerfällt, z. B. schon beim Verreiben mit stark verdünnter Mineralsäure, war es unmöglich, durch Abspaltung des Formylrestes den Ringschluß herbeizuführen.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Juli 1925 bis Februar 1927 im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine interessierte Anteilnahme sowie für das mir stets entgegengebrachte persönliche Wohlwollen zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 3. November 1902 wurde ich, Paul Heimke, in Leer (Ostfr.) als Sohn des Gymnasialoberlehrers Hugo Heimke und seiner Ehefrau Adeline geb. Wehmann geboren. Ich bin preußischer Staatsangehöriger und evangelisch. Von Ostern 1909 bis Ostern 1912 besuchte ich die städtische Vorschule und von Ostern 1912 ab das Gymnasium Philippinum zu Marburg, wo ich am 15. März 1922 das Reifezeugnis erhielt. Ich studierte dann Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg und bestand dort am 28. Februar 1924 das erste, am 11. Juni 1925 das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie. Das Rigorosum legte ich am 4. Mai 1927 ab. Seitdem bin ich als Assistent am Chemischen Institut der Universität Marburg tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: v. Auwers, Brackmann, Bremer, Busch, Hensel, Köppe, Krollpfeiffer, Reissert, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel, Wolters, Ziegler.